

р. 6.7

693

ISSN 0136-3549

0320-3468

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI

TOIMETISED

**ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY**

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ XII**

TALLINN 1989

693

ALUSTATUD 1937

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

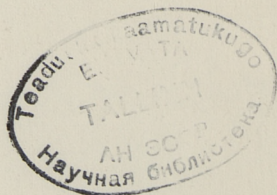
UDK 668.395.6:678'32'21

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ XII

TALLINN 1989

С о д е р ж а н и е

I.	Х.В. Липпмаа, Т.К. Вялимяэ. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение XIV. Резорциновые смолы кислотного катализа	3
2.	П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель, А.А. Тынниссон. Сокоонденсация орто-оксиметилфенола с резорцином и 5-метилрезорцином.....	10
3.	П.Г. Кристьянсон, З.В. Апро, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение XXIV. Конденсация N-оксиметилкапролактама с резорцином и 5-метилрезорцином.....	22
4.	Х.Э. Раудсепп. Исследование поликонденсации алкилрезорцинов с формальдегидом.....	34
5.	Т.К. Варес, Х.В. Липпмаа, К.Ю. Сиймер. Изучение отверждения модифицированной алкилрезорцинами карбамидной смолы	40
6.	Ю.-А.А. Старкопф, Х.А. Йокк. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение XIX. Математическое моделирование кинетики реакции.....	50
7.	Т.К. Варес, Ю.-А.А. Старкопф. Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение V. Влияние добавок алкилрезорцинов на содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах.....	57
8.	А.В. Силлайне, Т.К. Капс. Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение VI. Сравнительная эффективность модификаторов связующего при производстве древесно-стружечных плит..	64
9.	К.Ю. Сиймер, И.М. Ласн, А.В. Петерсон, Л.В. Болховитина. Древесно-стружечные плиты на основе модифицированного фенольного связующего.....	74
10.	Р.А. Рейска, О.В. Демиденко. Использование экстрактивных веществ древесной коры. Сообщение I. Влияние состава связующего на свойства древесно-стружечных плит.....	83
II.	Т.К. Капс, М.А. Рийстоп, М.Г. Таул. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XVIII. Набухание березовой древесины в водных растворах этанола.....	93



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение XIV

Резорциновые смолы кислотного катализа

Изучению резорциновых смол кислотного катализа уделено незначительное внимание. Инграмом [1] рассмотрен механизм реакции, включающий образование иона карбония из формальдегида и сильно поляризованной формы резорцина. Кинетика резорцинформальдегидной реакции изучена в присутствии соляной и муравьиной кислот в различных растворителях [2, 3]. При этом основное внимание обращено на разъяснение затормаживающего эффекта спиртов и диоксана на скорость реакции в зависимости от рН среды. Изучение кинетики скорости отверждения резорцинформальдегидной смолы в присутствии соляной кислоты или щелочи в различных растворителях показало, что катализаторы сильно ускоряют реакцию [4]. Наблюдается пропорциональное повышение вязкости, скорости образования нерастворимой в метиловом спирте фракции смолы и сокращение времени гелеобразования. При этом соляная кислота оказывается гораздо более эффективной чем щелочь.

Методом ГПХ определено молекулярно-массовое распределение (ММР) резорцинформальдегидной смолы, синтезированной в водном растворе в присутствии соляной кислоты в условиях, соответствующих производственным [5]. Найдено, что формалин реагирует мгновенно и скорость его добавления не влияет на состав смолы. Интересно, что уменьшение количества кислоты (от 0,013 до 0,00013 молей на моль Р) не имеет влияния ни на скорость реакции, ни на ММР. Об изомерном составе смол кислотного катализа данных не опубликовано.

В настоящей работе изучали ММР и химическую структуру (препаративной хроматографией и спектрометрией ЯМР ¹³С)

резорцинформальдегидной (Р/ФА) и 5-метилрезорцинформальдегидной (5МР/ФА) смол, синтезированных в присутствии щавелевой кислоты. Эти смолы сравниваются со смолами щелочного катализа.

Экспериментальная часть. Резорцинформальдегидные и 5-метилрезорцинформальдегидные смолы Р(5МР)/ФА=1/0,5 приготовлены в 60%-ном растворе этилового спирта в присутствии около $1 \cdot 10^{-4}$ молей $(\text{COOH})_2$ или 0,07 молей NaOH . После добавления 36,8%-ного формалина (из параформа) при 40°C реакционные смеси перемешивались под обратным холодильником при 80°C в течение 2 часов. Кислота добавлялась к раствору Р(5МР) до значения $\text{pH} = 2$; pH готовых форконденсатов был в пределах 4,5–4,6, который раствором щелочи доведен до значения, наблюдаемого при щелочном катализе (Р – 7,24; 5МР – 8,36). ММР смол было определено препаративным хроматографическим фракционированием на сефадексе LH-20 в стеклянной колонке размерами 145x1,9 см. Вес сухой пробы около 2 г. Элюентами служили этиловый спирт и для последней фракции ДМФ. УФ-детектирование проведено на спектрометре "Спекорд UV-VIS" (К. Цейсс, ГДР). Наблюдается адсорбционный механизм разделения. Фракции освобождены от элюентов вакуумной откачкой над P_2O_5 при комнатной температуре до постоянного веса. Потери в колонке около 15 % и 1 % для Р/ФА и 5МР/ФА смол, соответственно.

Спектры ЯМР ^{13}C были сняты в 20%-ном растворе дейтеро-метанола при 125,76 МГц (магнитное поле 11,7 Т) на спектрометре AM-500 ("Брукер", ФРГ) со сверхпроводящим соленоидом. Использовано длительное накопление сигнала (3000 до 4000 накоплений по 5 с). Химические сдвиги ^{13}C измерены от внутреннего ТМС.

Результаты и обсуждение. В табл. I приведены материальные балансы хроматографирования, характеризующие ММР смол. При сравнении ММР смол видно, что оба катализатора имеют приблизительно одинаковое влияние на ММР. Содержание димерных и тримерных олигомеров уменьшается примерно в два раза по сравнению со смолами некаталитической поликонденсации [6]. Как правило, 5МР/ФА смолы содержат большее количество низкомолекулярных олигомеров, чем Р/ФА смолы в тех же условиях.

К сожалению, примененная методика не позволила разделить олигомеры выше пентамеров даже при градиентном элюировании системой этиловый спирт-ДМФ. Из-за неполной растворимости этих фракций в ацетоне невозможно определить эбуллиоскопически их молекулярную массу (ММ). Средние ММ суммарных смол, определенные эбуллиоскопически в растворе ацетона (табл. I) весьма удовлетворительно согласуются с расчетными по формуле [5] ММ:

$$\bar{M}_n = \frac{I10 + I2x}{I-x} = 232 \text{ для Р/ФА смол,}$$

$$\bar{M}_n = \frac{I24 + I2x}{I-x} = 260 \text{ для 5МР/ФА смол,}$$

x - число молей ФА.

Применяя график зависимости дисперсности ММ (\bar{M}_w/\bar{M}_n) для Р/ФА смол от числа молей ФА [5], можно найти и приближительные значения \bar{M}_w для (Р(5МР)/ФА = I/0,5 смол, которые составляют 44I и 494, соответственно, при дисперсии I,8.

ММ суммарных смол занижены из-за заметного содержания мономерных Р и 5МР. Среднюю ММ смолы и регулярность их пространственной структуры можно оценить при помощи соотношения интегральных интенсивностей сигналов C-OH для одно- и трехкратно замещенных ароматических колец в области спектра от I60 до I50 м.д. (табл. 2). Соотношения интенсивностей сигналов C-OH в концевых и внутрицепных кольцах показывают, что ММ Р/ФА смол соответствует, в среднем, тетрамеру. Средняя длина олигомеров в 5МР/ФА смолах немного меньше, занимая промежуточное положение между значениями для три- и тетрамеров.

Т а б л и ц а I

Молекулярно-массовое распределение смол

Характеристика	Р/ФА		5МР/ФА	
	NaOH	(COOH) ₂	NaOH	(COOH) ₂
Свободный Р(5МР) по ЯМР ¹³ C	40	44	3I	3I
ММР смолы:				
димеры	II,0	I3,7	I7,9	I7,2
тримеры	II,0	IO,8	I6,7	I7,8
тетрамеры	IO,5	8,6	I4,5	9,9
высшие	67,5	66,9	50,9	55,I
Мол. масса	250	243	264	292

Т а б л и ц а 2

Характеристика смол по интегральным интенсивностям сигналов в спектрах ЯМР ¹³C

Смола	Измерный состав по сигн. ¹³ C -CH ₂ -груп., %		Степень 2-замещ. по сигн. замещ. аром. ¹³ C		Кратность замещ. колец по сигн. ¹³ C C-OH			соотношение C-OH концевые C-OH-внутрицепные
	4,4,-	2,4,-	C2- / C2-+C4- %	соотношение C2-/C4-	1x	2x	3x	
					%			
P/ΦA/NaOH = 1/0,5/0,007	82	18	13	1/6,9	51	40	9	1,04/1
P/ΦA/(COOH) ₂ = 1/0,5/1·10 ⁻⁴	82	18	14	1/6,3	50	38	12	1,00/1
5MP/ΦA/NaOH = 1/0,5/0,007	73	27	19	1/4,4	63	35	2	1,70/1
5MP/ΦA/(COOH) ₂ = 1/0,5/1·10 ⁻⁴	72	28	19	1/4,2	60	34	6	1,50/1

В присутствии щавелевой кислоты проявляется слабая склонность к образованию относительно большего количества трехкратно-замещенных колец, что указывает на повышенное разветвление цепей олигомеров уже в стадии форконденсата. В то же время известно, что хорошие прочностные показатели свойственны смолам с регулярной пространственной структурой низкой концентрации напряжений.

Одинаковое влияние $(\text{COOH})_2$ и NaOH проявляется также в изомерных составах смол — в степени замещения в положении 2 между гидроксильными группами в ароматических кольцах (табл. 2). Изомерный состав рассчитан по интегральным интенсивностям сигналов ^{13}C в метиленовых мостиках в области спектра от 20 до 30 м.д. Увеличенное содержание 2,4'- CH_2 -групп в 5МР/ФА смолах вызвано направляющим эффектом 5- CH_3 группы в кольце. (Детальные сведения по интерпретации спектров ЯМР ^{13}C формальдегидных смол см. в [7]).

Можно заключить, что в стадии форконденсата Р(5МР)/ФА = 1/0,5 смолы кислотного и щелочного катализа не имеют существенных различий ни в ММР, ни в изомерных составах в примененных условиях синтеза.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние каталитического количества щавелевой кислоты на молекулярно-массовое распределение и на химическую структуру резорцинформальдегидной и 5-метилрезорцинформальдегидной смол.

2. Сравнение смол кислотного и щелочного катализа показывает сходность эффектов щавелевой кислоты и гидроокиси натрия на изомерный состав и молекулярно-массовое распределение. Присутствие кислоты способствует некоторому повышению степени разветвленности олигомеров в обеих смолах.

Л и т е р а т у р а

1. I n g r a m A.R. Electronic interpretation of the uncatalyzed reaction between resorcinol and formaldehyde in alcohols and dioxane // Can. J. Chem. 1951. Vol. 29. P. 863-870.

2. M a n a k a K. Solvent effects in the reactions

of resorcinol and formaldehyde // *Kōgyō Kagaku Zasshi*. 1957. Vol. 60. P. 346-349.

3. Liu Ch.T., Nakatsuka T. Resorcinol resin II // *J. Japan Wood Res. Soc.* 1969. Vol. 15. P. 251-255.

4. Liu Ch.T., Nakatsuka T. Resorcinol resin III // *J. Japan Wood Res. Soc.* 1970. Vol. 16. P. 268-272.

5. Hope P., Anderson R., Bloss A.S. The use of GPC to study the condensation of resorcinol and formaldehyde // *Br. Polym. J.* 1973. Vol. 5. P. 67-78.

6. Липпмаа Х.В. Исследование структуры фенол-формальдегидных смол спектрометрическими методами IX // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1982. № 534. С. 13-21.

7. Липпмаа Х.В. Исследование структуры фенол-формальдегидных смол спектрометрическими методами XIII // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 646. С. 3-13.

H. Lippmaa, T. Välimäe

Fenoolformaldehüüdvaikude uurimine
spektromeetriliste meetoditega XIV

Resortsiiinvaigud happelise katalüsaatori
juuresolekul

Kokkuvõte

Oksaalhape ja naatriumhüdroksiidi juuresolekul sünteetitud resortsiin- ja 5-metüülresortsiiinformaldehüüdvaikudele määrati molekulmassi jaotus ja keemilise struktuuri iseloomulikud näitajad. Vaikude (R(5MR)/FA=1/0,5) kromatografeerimise tulemustest geelil LH-20 ja ^{13}C TMR spektritest nähtub, et $1 \cdot 10^{-4}$ mooli oblikhapet mooli R(5MR) kohta (pH=2 60 %-lises etanooli lahuses) avaldab vaikude struktuurile mõju, mis on ligilähedane 0,07 mooli NaOH mõjule. Väheneb madalamolekulaarsete oligomeeride kogus ja sarnane on ka asenduste jaotus aromaatses ringis - tekkinud metüleen-sildadest moodustavad 2,4-sillad 18 % resortsiin- ja 28 % 5-metüülresortsiiinvaikude puhul.

H. Lippmaa, T. Valimäe

Study of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectrometric Methods XIV

Resorcinol Resins of Acid Catalysis

Abstract

Molecular weight distribution and structural parameters of resorcinol (5-methylresorcinol)-formaldehyde resins, synthesized using oxalic acid and sodium hydroxide as catalysts have been determined. GPC analysis on LH-20 gel and ^{13}C NMR spectra of resins (R(5MR)/FA=L/O.5) show that in the presence of $1 \cdot 10^{-4}$ moles of oxalic acid per mole of resorcinol (pH=2 in 60 % ethanol solution) has nearly the same effect on the resin structure as 0.07 moles of sodium hydroxide. The amount of low molecular-weight oligomers diminishes and the substitution pattern is similar - the share of 2,4'-methylene bridges of all the methylenes present constitutes 28 % for resorcinol and 28 % for 5-methylresorcinol resin.

П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель,
А.А. Тынниссон

СОКОНДЕНСАЦИЯ ОРТО-ОКСИМЕТИЛФЕНОЛА С РЕЗОРЦИНОМ И 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНОМ

С целью упрощения условий синтеза изучена реакция замещенных метильными группами оксиметилфенолов с резорцином, 5-метилрезорцином или их эквимольной смесью в расплаве исходных компонентов [1, 2, 3]. Показано, что общепринятое мнение о преимущественной конденсации пара-оксиметильных групп [4, 5] обусловлено пара-ориентирующим действием щелочного и кислотного катализаторов или присутствием пара- и орто-оксиметильных групп в одной молекуле. Ввиду сохранения относительной реакционной способности орто- и пара-оксиметильных групп при некаталитической реакции и в присутствии двухвалентных металлов [2, 3] не доказано орто-ориентирующее влияние последних.

Из-за сложного химического строения образовавшейся при реакции фенола и формальдегида смеси оксиметилфенолов [6] затруднено изучение закономерностей их соконденсации с резорцинами. Одним из основных и первоначально образующихся компонентов этой смеси является орто-оксиметилфенол (салигенин), поэтому в данном сообщении приводятся результаты исследования конденсации салигенина с резорцином, 5-метилрезорцином и их эквимольной смесью в присутствии различных катализаторов. С целью лучшей интерпретации результатов изучена также самоконденсация салигенина в тех же условиях. Особое внимание уделено сравнению реакции салигенина с использованным ранее 6-оксиметил-2,4-диметилфенолом (о-Мкс), который имеет метильные заместители в активных орто- и пара-положениях. Применение ^1H ЯМР-анализа позволяет определить скорость реагирования оксиметильных групп и распределение метиленовых групп между отдельными положе-

ниями резорцинов, а также между резорцином и 5-метилрезорцином.

Описание эксперимента. В качестве исходных веществ применяли перекристаллизованные из бензола резорцин (Р) и 5-метилрезорцин (5-МР) с т.пл. 110,8 и 110,2 °С, соответственно, перекристаллизованный из смеси бензола и этилового спирта (20:1) салигенин (С) с т.пл. 84,0 °С. Опыты самоконденсации С и соконденсации С с Р или 5-МР (молярное соотношение 1:1) и со смесью Р и 5-МР (1:1:1) проводили в расплаве компонентов при 120 °С в присутствии различных катализаторов. За реакциями конденсации следили по спектрам ¹Н ЯМР, снятым в растворе пиридина (спектрометр TESLA BS-567, 100 МГц). ¹Н химические сдвиги определяли от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана. Интегрированными сигналами получили содержание соответствующих групп.

Экспериментальные результаты. На основе линейной зависимости логарифма или обратной величины концентрации оксиметильных групп (ОМ-групп) салигенина (¹Н сигнал от -CH₂-OH групп при 5,11 м.д.) от времени при его самоконденсации (рис. 1 и 2) и соконденсации с Р, 5-МР или их смесью (примеры на рис. 3) рассчитаны константы скорости реакции

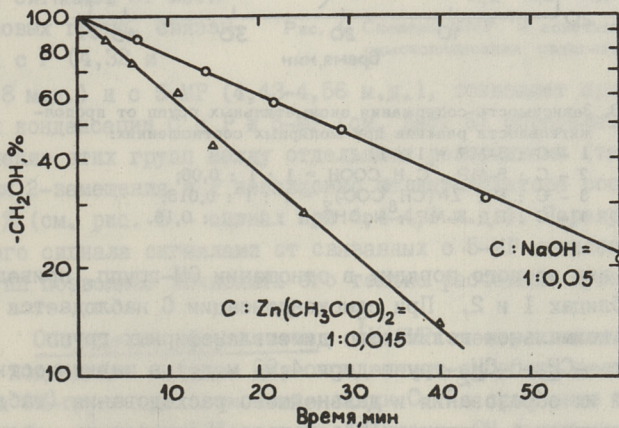


Рис. 1. Зависимость содержания оксиметильных групп от продолжительности самоконденсации салигенина.

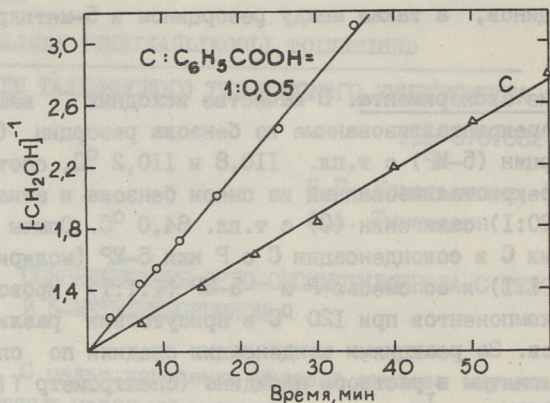


Рис. 2. Зависимость $[-\text{CH}_2\text{OH}]^{-1}$ от времени при самоконденсации салигенина.

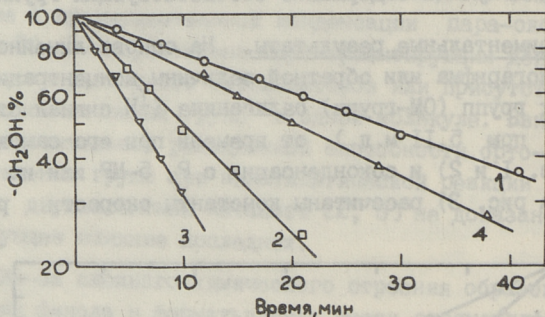


Рис. 3. Зависимость содержания оксиметильных групп от продолжительности реакции при молярных соотношениях:

- 1 - C : 5-MP = 1 : 1,
- 2 - C : 5-MP : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ = 1 : 1 : 0,05;
- 3 - C : P : $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ = 1 : 1 : 0,015;
- 4 - C : P : 5-MP : NaOH = 1 : 1 : 1 : 0,15.

первого или второго порядка в отношении OH -групп, приведенные в таблицах I и 2. При самоконденсации C наблюдается различное максимальное количество диметиленэфирных групп (^1H сигнал от $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ групп при 4,90 м.д.) в зависимости от скоростей их образования и дальнейшего расходования (табл. I). Снятие спектров в пиридине [7] позволяет определить изомерный состав связанных метиленовыми группами олигомеров C. На рис. 4 приведены спектры конечных продуктов самоконденсации C (табл. I). Незначительное влияние степени конденсации на

изомерный состав дает возможность оценить среднее содержание o,o -метиленовых групп (^1H сигнал при 4,20 - 4,26 м.д.) от общего их количества (o,o - и o,p -).

При реакции со-конденсации на спектре появляется ^1H сигнал метиленовых групп в области 4,2-4,6 м.д. (рис. 5). Сигнал состоит из нескольких пиков с определенными химическими сдвигами, принадлежащими метиленовым группам, связанным с Р и 5-МР различного замещения с точки зрения положения и кратности. Несовпадение сигналов от метиленовых групп, связанных с Р (4,32 и

4,28 м.д.) и с 5-МР (4,43-4,56 м.д.), позволяет при совместной конденсации С с Р и 5-МР (см. рис. 6) определять распределение этих групп между отдельными резорцинами (табл. 2). Доля 2-замещения в Р независимо от катализатора составляет 15 % (см. рис. 5 - сигнал при 4,4-4,5 м.д.). Перекрывание этого сигнала сигналами от связанных с 5-МР метиленовых групп позволяет вычислить его только расчетным путем.

Обсуждение результатов. ^1H ЯМР спектроскопия является подходящим методом для определения скорости реагирования OM -групп при самоконденсации С. По сравнению с методом бромирования [8] расчет содержания OM -групп не требует предсказания химического строения продукта реакции. В зависимости от механизма самоконденсации изменяется порядок реакции в отношении OM -групп (рис. 1 и 2).

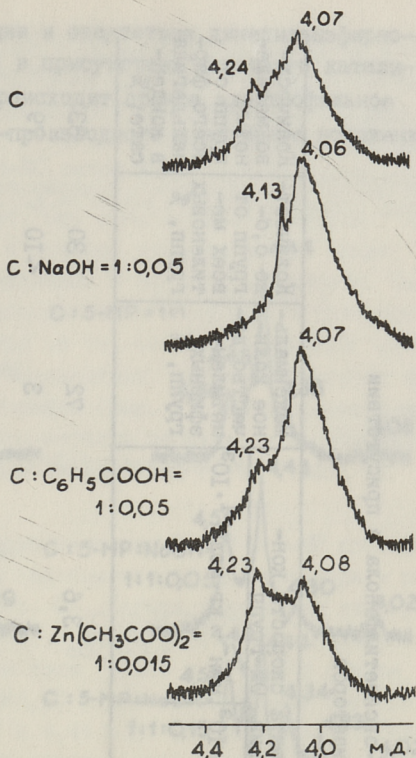


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H конечных продуктов самоконденсации салигина.

Т а б л и ц а I

Результаты самоконденсации о-оксиметилфенола в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Молярное соотношение катализатор-салигенин	Время получения ОМ-групп, мин	Константа скорости конденсации ОМ-групп		Максимальное количество диметилэфирных групп, %	Количество О-групп от всех метиленовых групп, %	Количество метиленовых групп от всего формальдегида в конденсате, %
			мин ⁻¹ · 10 ³	мин ⁻¹ , кг·моль ⁻¹ · 10 ³			
NaOH	0	34,5		3,6	72	30	83
Бензойная кислота	0,05	27,5	25,2		3	<10	79
Ацетат цинка	0,015	17,0		7,3	48	25	84
		13,7	50,6		42	50	70

Первый порядок реакции и отсутствие диметиленэфирного производного (табл. I) в присутствии щелочного катализатора доказывают, что происходит прямое электрофильное замещение катионов из ОМ-производного в активные положения

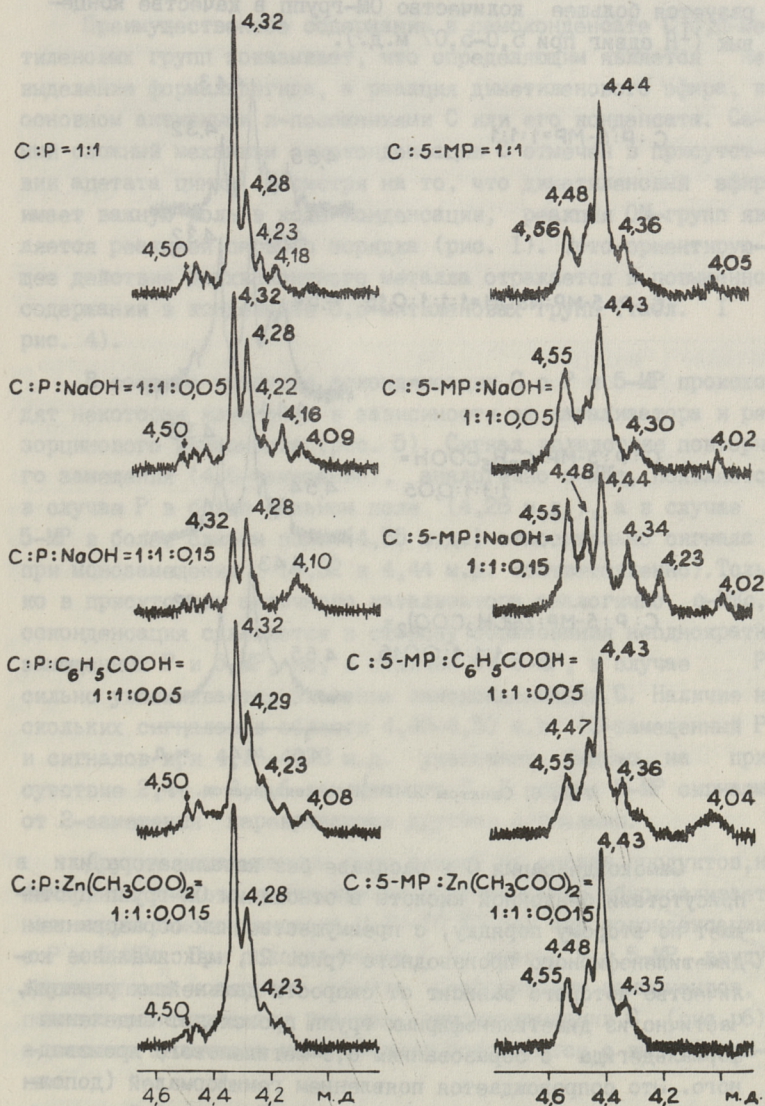


Рис. 5. Спектры ЯМР ¹H соконденсатов.

С. Механизмом влияния щелочного катализатора объясняется также преимущественное образование о,п-метиленовых групп (рис. 4). По сравнению с реакциями в присутствии других катализаторов в данном случае в ходе самоконденсации образуется большее количество ОМ-групп в качестве концевых (^1H сдвиг при 5,0–5,07 м.д.).

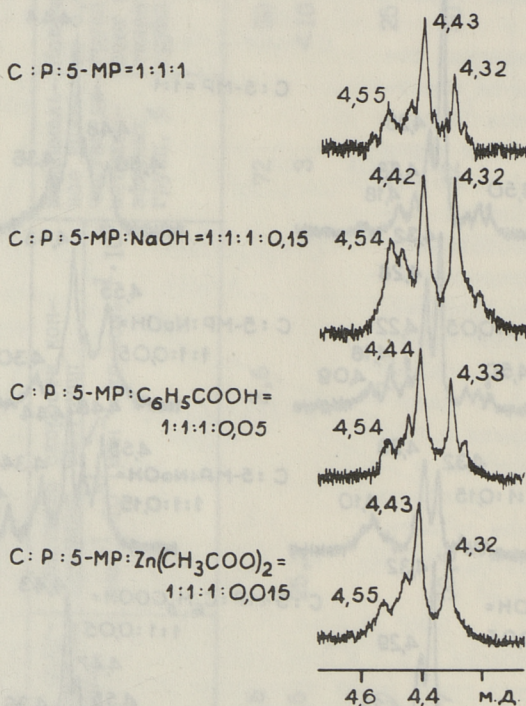


Рис. 6. Спектры ЯМР ^1H соконденсатов.

Самоконденсация С в расплаве без катализатора или в присутствии бензойной кислоты в отношении ОМ-групп протекает по второму порядку, с преимущественным образованием диметиленэфирного производного (рис. 2), максимальное количество которого зависит от скорости дальнейших реакций. Частично из диметиленэфирных групп происходит выделение формальдегида с образованием о,о-метиленового производного. Это сопровождается появлением гемиформалей (дополнительные сигналы при 5,2–5,3 м.д.). Последний факт, а

также отсутствие в продуктах п,п-метиленовых групп (3,7 - 3,9 м.д.) при всех катализаторах (см. рис. 4) исключает в ходе самоконденсации С возможность образования п-оксиметильных производных.

Преимущественное содержание в самоконденсате С о,п-метиленовых групп показывает, что определяющим является не выделение формальдегида, а реакция диметиленового эфира, в основном активными п-положениями С или его конденсата. Самый сложный механизм самоконденсации С отмечен в присутствии ацетата цинка. Несмотря на то, что диметиленовый эфир имеет важную роль в ходе конденсации, реакция ОМ-групп является реакцией первого порядка (рис. 1). Орто-ориентирующее действие двухвалентного металла отражается в повышенном содержании в конденсате о,о-метиленовых групп (табл. I и рис. 4).

В составе продукта соконденсации С с Р и 5-МР происходят некоторые изменения в зависимости от катализатора и резорцинового компонента (рис. 5). Сигнал вследствие повторного замещения (4,6-замещение), аналогично о-МКс, появляется в случае Р в более сильном поле (4,28 м.д.), а в случае 5-МР в более слабом поле (4,55 м.д.) относительно сигнала при монозамещении (4,32 и 4,44 м.д. соответственно). Только в присутствии щелочного катализатора аналогично о-МКс, соконденсация сдвигается в сторону образования неоднократно замещенных Р и 5-МР, но, в отличие от 5-МР, в случае Р сильно увеличивается значение самоконденсации С. Наличие нескольких сигналов в области 4,40-4,50 м.д. (2-замещенный Р) и сигналов при 4,16-4,23 м.д. указывает, видимо, на присутствие 2,4- и 2,4,6-замещенного Р. В случае 5-МР сигналы от 2-замещения перекрываются другими сигналами.

Другие катализаторы мало влияют на состав продуктов, но бензойная кислота в отличие от ацетата цинка обуславливает некоторую самоконденсацию С (7-10 %) при его соконденсации с Р и 5-МР. При соконденсации С со смесью Р и 5-МР, ввиду двухкратного молярного избытка резорциновых компонентов, полностью исключается реакция самоконденсации С (рис. 6), а влияние щелочного катализатора согласуется с вышесказанным.

Независимо от применяемого катализатора реакция соконденсации С с Р и 5-МР или их эквимольной смесью в отношении ОМ-групп протекает по первому порядку (примеры на рис. 3). Общие закономерности соконденсации с резорцинами результатов соконденсации аналогичны для С и о-Мкс [1-3]. С имеет при некаталитической реакции большую реакционную способность (в 1,5 раза). Щелочной катализатор влияет на реакционную способность о-ОМ-групп еще менее эффективно, особенно при соконденсации с 5-МР (табл. 2). В случае С, по сравнению с о-Мкс, действие бензойной кислоты выражено гораздо сильнее, а ацетата цинка - слабее.

Т а б л и ц а 2

Результаты соконденсации о-оксиметилфенола с резорцином и 5-метилрезорцином

Катализатор	Молярное соотношение катализатор	Константа скорости конденсации ОМ-групп, мин ⁻¹ · 10 ³			Количество связанных с Р метиленовых групп, %
		С:Р= =1:1	С:5-МР= =1:1	С:Р:5-МР= =1:1:1	
NaOH	0	27,2	25,2	31,5	24-28
	0,05	25,7	25,0		
	0,15	32,2	25,2	34,7	35-40
Бензойная кислота	0,05	99,0	69,3	95,0	32-36
Ацетат цинка	0,015	113,6	78,8	121,6	26-29

Следует отметить, что в случае С его скорость соконденсации с Р больше чем с 5-МР. Поэтому при соконденсации С со смесью Р и 5-МР (1:1) можно ожидать преимущественной конденсации Р, особенно в присутствии бензойной кислоты и ацетата цинка. Результаты показывают (табл. 2), что доля ОМ-групп, прореагировавших с Р в эквимольной смеси Р и 5-МР, в зависимости от катализатора составляет лишь 24-40 %. На увеличение прореагирования с Р салингенина, аналогично о-Мкс, более эффективно действуют щелочной и кислотный катализаторы. Ацетат цинка практически не увеличивает доли связанных с Р метиленовых групп (только 26-29 %), несмотря на явное преимущество в скорости соконденсации С с Р (по сравнению с 5-МР в 1,4 раза). Это зна-

чит, что в концентрированных системах трудно предсказать относительную реакционную способность компонентов. Изменение физико-химических взаимодействий, имеющих, видимо, ассоциативный характер, приводит к существенному повышению реакционной способности 5-МР по сравнению с Р.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция самоконденсации салигенина (о-оксиметилфенола) и его соконденсация с резорцином, 5-метилрезорцином или их эквимольной смесью в расплаве в присутствии различных катализаторов.

2. По спектрам ^1H ЯМР определены константы скорости реакции в отношении оксиметильных групп и распределение метиленовых групп в конденсатах.

3. Показано отличие механизма самоконденсации салигенина в присутствии щелочного катализатора, по сравнению с другими катализаторами.

4. Показано на примере салигенина слабое влияние щелочного катализатора на реакционную способность орто-оксиметильных групп. В то же время щелочной катализатор сдвигает соконденсацию в сторону образования неоднократно замещенных резорцинов.

5. Доля оксиметильных групп салигенина, прореагировавших с резорцином в эквимольной смеси последнего с 5-метилрезорцином, в зависимости от катализатора составляет 24 - 40 %. Это не согласуется с большей скоростью соконденсации салигенина с резорцином по сравнению с 5-метилрезорцином.

Л и т е р а т у р а

1. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф.
Соконденсация оксиметилфенолов и резорцинов в присутствии щелочного катализатора // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1986. № 631. С. 3-12.

2. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф.
Соконденсация резорцина с оксиметилфенолами в присутствии различных катализаторов // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 646. С. 14-25.

3. Кё э з е л ь А.Ф., К р и с т ь я н с о н П.Г.
Соко́нденсация оксиметилфенолов со смесью резорцина и
5-метилрезорцина // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988.
№ 677. С. 15-24.

4. F r a n c i s D.J., Y e d d a n a p a l l i L.M.
Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensations
of di- and tri-methylol phenols by themselves and with phen-
ol // Makromol. Chem. 1969. 125. P. 119-125.

5. J o n e s R.T. The condensation of trimethylol-
phenol // J. Polymer Science. 1983. 21. P. 1801-1807.

6. A l d e r s l e y J.W., H o p e P. A study of
the methylation of phenol using gel permeation chromato-
graphy // Англ. Makrom. Chem. 1972. 24. P. 137-153.

7. K o p f P.W., W a g n e r E.R. Formation and
cure of novolacs: NMR study of transient molecules // J.
Polymer Science. 1973. II. P. 939-960.

8. S p r u n g M.M., G l a d s t o n e M.T. A study
of some condensations of o-methylolphenol // J. Amer. Chem.
Soc. 1949. 71. P. 2907-2913.

P. Christjanson, A. Kõõsel, A. Tõnnisson

Orto-hüdroksümetüülfenooli kokondensatsioon resortsiini
ja 5-metüülresortsiiniga

Kokkuvõte

On uuritud o-hüdroksümetüülfenooli sulamkondensatsi-
ooni resortsiini, 5-metüülresortsiini ja nende ekvimolaar-
se seguga, samuti o-hüdroksümetüülfenooli autokondensatsi-
ooni katalüsaatorite naatriumhüdroksiidi, bensoehappe ja
tsinkatsetaadi manulusel.

Näidati, et o-hüdroksümetüülfenooli autokondensatsi-
ooni mehhanism naatriumhüdroksiidi manulusel on erinev
võrreldes teiste katalüsaatoritega.

Erinevalt teistest katalüsaatoritest naatriumhüdrok-
siidi puhul kaaskondensatsioonil väheneb monoasendatud re-
sortsiini osatähtsus. Resortsiini ja 5-metüülresortsiini
segu puhul reageerib o-hüdroksümetüülfenooliga eelistatult
5-metüülresortsiin. Resortsiiniga reageerinud hüdroksüme-
tüülrühmade hulk on sõltuvalt katalüsaatorist 24 - 40 %.

P. Christjanson, A. K^oösel, A. T^onnisson

Cocondensation of ortho-Hydroxymethylphenol with
Resorcinol and 5-Methylresorcinol

Abstract

Self-condensation of o-hydroxymethylphenol and its cocondensation with resorcinol, 5-methylresorcinol and their equimolar mixture in the melt has been studied using NaOH, C_6H_5COOH and $Mg(OCOCH_3)_2$ as catalysts.

It was found that in the presence of alkaline catalyst, self-condensation of o-hydroxymethylphenols follows the mechanism different from that observed in the presence of other catalysts used. In the case of cocondensation, alkali promotes the multiple substitution of resorcinolic rings. In the cocondensation with the equimolar mixture of resorcinol and 5-methylresorcinol, preferential reaction of the latter is observed. The amount of CH_2OH groups reacted with resorcinol varies from 24 to 40 % depending on the catalyst.

УДК 542.953:547.466.3:547.565.2

П.Г. Кристьянсон, З.В. Арро,
А.О. Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XXIV

Конденсация N-оксиметилкапролактама с резорцином
и 5-метилрезорцином

При реакции N-оксиметилкапролактама (МКЛ) с резорцином (Р) или 5-метилрезорцином (5-МР) самые благоприятные условия для получения максимального количества продукта амидометилирования достигаются в присутствии каталитического количества соляной кислоты, при котором N,N-метилендикапролактама и поликонденсаты резорцинов отсутствуют [1]. В зависимости от соотношения исходных компонентов продукт содержит различное количество производных одно-, дву- и трехзамещенных резорцинов ($Ar-[CH_2-KL]_n$). Реакция амидометилирования (АМ) заключается в электрофильной атаке амидометилкарбониевым катионом резорцинового субстрата [2]. Источником образования этого катиона является равновесная смесь МКЛ и образовавшегося из него диметиленового эфира (ЭКЛ) [3].

Ранее основное внимание было уделено получению и интерпретации продуктов реакции АМ, а также изучению механизма этой реакции. В настоящем сообщении приведены результаты исследования сравнительной скорости реакции Р, 5-МР и их эквимольной смеси с МКЛ в присутствии кислотного катализатора (НСl). Применение ЯМР 1H позволяет определять состав продуктов амидометилирования и распределение амидометильных групп между производными Р и 5-МР при их совместной конденсации с МКЛ.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли МКЛ, полученный из капролактама и формалина и

перекристаллизованный из этилового эфира (содержание связанного формальдегида 6,93 мг экв/г, т.пл. 67,3 °С), перекристаллизованные из бензола Р и 5-МР с темп.пл. 110,8 и 110,2 °С соответственно.

Опыты проводили в расплаве исходных компонентов при 70 °С и молярном соотношении Р или 5-МР : МКЛ : НСЛ = 1 : 1 : 0,0005 и 1 : 2 : 0,00075 и Р : 5-МР : МКЛ : НСЛ = 1 : 1 : 1 : 0,0005, 1 : 1 : 2 : 0,001 и 1 : 1 : 4 : 0,0015. Состав реакционных смесей в ходе реакции определяли спектроскопией ЯМР ¹Н (спектрометр TESLA BS-567 100 МГц) в растворе пиридина. Характерные химические сдвиги протонов метиленовой группы в различных соединениях определяли от внутреннего стандарта гексаметилдисулоксана. Содержание метиленовых групп в различном окружении было рассчитано по интегралам соответствующих сигналов.

Экспериментальные результаты. Снятие спектров в пиридине позволяет определять в реакционных смесях содержание МКЛ, ЭКЛ и продукта амидометилирования. В данных условиях опытов метиленидикапролактама и поликонденсатов резорцинов не образуется. Спектры реакционных смесей после 5-минутного реагирования позволяют заключить, что первичной и самой быстрой реакцией является достижение равновесия между МКЛ и ЭКЛ, в котором некоторое преимущество имеет МКЛ. В ходе реакции это равновесие мало изменяется. Ввиду сложности механизма реакции, а именно двухкомпонентности амидометилирующего реагента и изменения состава продукта в зависимости от молярного соотношения или степени превращения, скорость реакции может быть определена только по выходу продукта амидометилирования (4,45-4,89 м.д.) (табл. I).

Интерпретация спектров (рис. I и 2) позволяет определить соотношение 2- и 4-замещения в резорцинах (табл. 2 и 3). ¹Н сигнал метиленовых групп суммарного продукта амидометилирования состоит из нескольких пиков, принадлежащих группам, связанным с Р и 5-МР различного замещения в отношении положения и кратности. Сигналы от 2-замещения по сравнению с 4-замещением в случае Р появляются в более слабом поле, а в случае 5-МР в более сильном поле. Это приводит к тому, что при совместной конденсации Р и 5-МР с

Скорость образования продукта amidометилирования

Время в часах	Общее количество CH_2 -групп в продукте amidометилирования, %							
	P : МКЛ : HCl		5-MP : МКЛ : HCl		P : 5-MP : МКЛ : HCl			
	I : I : 0,0005	I : 2 : 0,00075	I : I : 0,0005	I : 2 : 0,00075	I : I : I : 0,0005	I : I : 2 : 0,001	I : I : 4 : 0,0015	
5 мин	53	37	51	31	75	51	17	
0,25	73	44	68	37	93	71	31	
0,5	87	48	82	43	96	84	38	
1	93	65	90	60	100	94	52	
2	100	—	97	—	—	100	54	
3		76		72			65	
6		84		78			73	
9		87		82			77	
12		88		86			81	
15		94		91			83	
24							90	

МКЛ сигналы от метиленовых групп в 2-положении находятся в узкой области спектра (4,54-4,63 м.д.). Сравнение доли 2-замещения при отдельной и совместной конденсации Р и

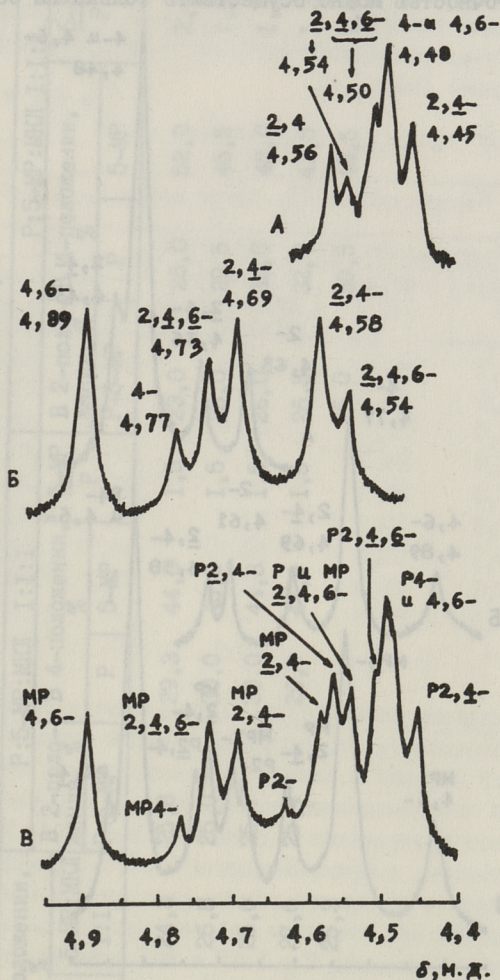


Рис. 1. Характерная часть спектров ЯМР ^1H в растворе пиридина:
 А - Р:МКЛ: $\text{HCl} = 1:1:0,0005$, 2 часа при 70°C ;
 Б - Б-МР:МКЛ: $\text{HCl} = 1:1:0,005$, 2 часа при 70°C ;
 В - Р:Б-МР:МКЛ: $\text{HCl} = 1:1:2:0,001$, 2 часа при 70°C .

5-МР с МКЛ (табл. 2 и 3) показывает, что расчет распределения метиленовых групп между производными Р и 5-МР с достаточной точностью можно осуществить только на основе

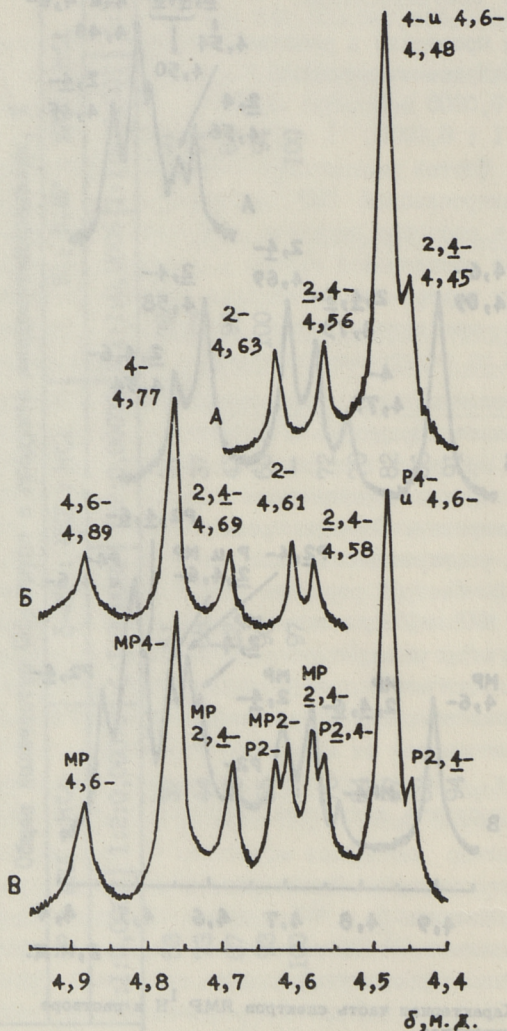


Рис. 2. Характерная часть спектров ЯМР ^1H в растворе пиридина:
 А - Р:МКЛ: $\text{HCl} = 1:2:0,00075$, 15 часов при 70°C ;
 Б - 5-МР:МКЛ: $\text{HCl} = 1:2:0,00075$, 15 часов при 70°C ;
 В - Р:5-МР:МКЛ: $\text{HCl} = 1:1:4:0,0015$, 24 часа при 70°C .

Таблица 2

Состав продукта амидометилирования

Время в часах	Распределение NH_2 -групп между 2- и 4-положениями, %											
	В 2-положении,						В 4-положении, %					
	Р:МКД I:I			5-МР:МКД I:I			В 2-поло- жений, %			В 4-поло- жений, %		
	Р:МКД I:I	5-МР:МКД I:I	Р+5-МР	Р	5-МР	Р	5-МР	Р	5-МР	Р	5-МР	Р
5 мин	25,9	24,3	25,8	29,3	44,3	1,5	23,0	25,0	52,0	2,1		
0,25	26,3	26,8	25,0	30,0	45,0	1,5	25,0	29,5	45,5	1,5		
0,5	25,0	25,0	25,7	30,0	44,3	1,5	26,0	32,0	42,0	1,3		
1	25,0	27,6	25,4	29,7	44,9	1,5	26,5	32,0	41,5	1,3		
2	26,3	25,3					26,0	30,5	43,5	1,4		

4-замещенных Р (4,45–4,50 м.д.) и 5-МР (4,69–4,89 м.д.). Состав продуктов амидометилирования определяется вычислением содержания 2,4- и 2,4,6-производных Р и 5-МР по соответствующим сигналам CH_2 -групп в 4-положении (в случае Р из-за совпадения сигналов 4- и 4,6-производных дана их сумма) (табл. 4).

Т а б л и ц а 3

Состав продукта амидометилирования

Время в часах	Распределение CH_2 -групп между 2- и 4-положениями,					
	В 2-положении, %		Р:5-МР-МКД I:I:4			
	Р:МКД I:2	5-МР:МКД I:2	В 2-поло- жении, %	В 4-положении, %		5-МР Р
				Р:5-МР	Р	
5 мин	26,7	23,2	21,0	26,5	52,5	2,0
0,25	27,6	21,7	21,6	27,0	51,3	1,9
0,5	25,0	22,2	20,0	26,7	53,3	2,0
1	24,4	24,3	27,4	27,4	45,2	1,6
3	27,8	25,8	30,2	32,3	37,5	1,2
6	27,6	30,0	31,1	31,1	37,8	1,2
9	29,1	30,5	30,6	34,7	34,7	1,0
12	30,1	31,3	31,6	35,1	33,3	0,95
15	29,0	31,7	-	-	-	-
24	-	-	30,4	35,1	34,5	0,98

Обсуждение результатов. Приведенные в табл. 1, 2, 3 данные показывают, что скорость реакции амидометилирования резорцинов зависит в основном от соотношения скоростей образования монозамещенных резорцинов (2- и 4-изомеры) и их дальнейшего превращения в двухзамещенные (2,4- и 4,6-изомеры) и, наконец, в трехзамещенный (2,4,6-) резорцины. Большая скорость в начальной стадии реакции объясняется преимущественным образованием монозамещенных изомеров. Ход реакции при конденсации Р и 5-МР с МКД аналогичен, но скорость реакции в случае Р несколько выше.

При эквимолярном содержании исходных компонентов общее соотношение 2- и 4-замещения в ходе реакции практически не меняется (табл. 2), несмотря на то, что конечный продукт содержит только 60 % монозамещенных резорцинов и из двухзамещенных изомеров предпочтительнее образуется 2,4-

Таблица 4

Состав конечных продуктов амдометилирования

Соединение	Распределение CH_2 -групп между соединениями, %													
	P:MKЛ				5-MP:MKЛ				P:5-MP:MKЛ					
	I:I	I:2	I:1	I:1	I:2	I:1	I:1	I:1	I:1	P	5-MP	I:I:2	P	5-MP
4-замещенное	59	36	49	9	27	33	24,5	23	20,5	3,5				
4,6-замещенное			12	23	6	6	10,5	10,5	11	11				
2-замещенное	11	4	11	4	7	9,5	5	6,5	3	1				
2,4-замещенное	30	30	28	38,5	6	11,5	11,5	19	19	16				
2,4,6-замещенное	-	30	-	25,5	-	-	-	-	8	18				
Всего	100	100	100	100	40	60	41	59	50,5	49,5				
моно- от всех CH_2 -групп	-	-	60	17	-	71	-	50	-	9				
2,4-/4,6-	-	-	2,3	1,7	-	1,9	-	1,8	-	1,5				

-изомер. Увеличение количества МКЛ в 2 раза приводит к замедлению реакции ввиду уменьшения в продукте доли монозамещенных резорцинов (табл. 4). В ходе реакции (табл. 3) повышается значение общего 2-замещения (особенно в случае 5-МР) по причине постепенного увеличения содержания 2,4- и 2,4,6-производных.

На основании результатов конденсации Р или 5-МР с МКЛ, при реакции со смесью Р и 5-МР (1:1) следует ожидать, по крайней мере, одинакового распределения амидометильных групп между производными Р и 5-МР. Однако полученные данные свидетельствуют о явном изменении в относительной реакционной способности Р и 5-МР в их смеси в пользу последнего. Это вполне согласуется с результатами соконденсации оксиметилфенолов с эквимолярной смесью Р и 5-МР [4]. Значит, в концентрированных многокомпонентных системах трудно предсказать относительную реакционную способность компонентов. Изменение физико-химических взаимодействий, имеющих, видимо, ассоциативный характер, приводит к существенному изменению реакционной способности компонентов.

Несмотря на то, что скорость реакции АМ практически не меняется (см. в табл. 1 опыты Р или 5-МР : МКЛ : HCl = 1:1:0,0005 и Р : 5-МР : МКЛ : HCl = 1:1:2:0,001), продукт содержит амидометильных групп, связанных с 5-МР, по сравнению с Р в 1,5 раза больше (табл. 2). Относительная реакционная способность Р и 5-МР зависит также от степени конденсации. В условиях, где определяющими в продукте являются монозамещенные резорцины, различие в реакционной способности 5-МР и Р более заметно (табл. 2 и 3). При соотношении Р:5-МР:МКЛ = 1:1:4 (табл. 3) в ходе реакции повышается также доля общего 2-замещения в резорцинах, и в связи с постепенным расходом свободных реакционных положений количество амидометильных групп, связанных с Р и 5-МР, практически выравнивается.

Составы продуктов амидометилирования (табл. 4) подтверждают пропорциональное распределение замещения в 2-положении по сравнению с общим распределением амидометильных групп между производными Р и 5-МР. Значит определение реакционной способности Р и 5-МР по замещению в 4-положении является вполне оправданным. Интересно отметить, что различная скорость образования продуктов амидометилирова-

ния резорцинов (табл. 4 - Р : 5-МР : МКЛ = 1:1:4) приводит к различному распределению метиленовых групп между моно-, дву- и трехзамещенными производными по отдельным резорцинам в конечном продукте, но суммарное их распределение между Р и 5-МР одинаково.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция N-оксиметилкапролактама с резорцином, 5-метилрезорцином и их эквимолярной смесью при 70 °С в расплаве в присутствии кислотного катализатора (НС1).

2. По спектрам ЯМР ¹Н в растворе пиридина определены скорость образования продукта амидометилирования и распределение амидометильных групп между 2- и 4-моно-, 2,4- и 4,6-дву- и 2,4,6-трехзамещенными резорцинами, а также между производными резорцина и 5-метилрезорцина при их совместной конденсации с N-оксиметилкапролактамом.

3. Показано, пропорциональное распределение метиленовых групп между производными резорцина и 5-метилрезорцина в 2- и 4-положениях.

4. Показано что из монозамещенных производных предпочтительнее образуется 4-изомер, а из двузамещенных - 2,4-изомер.

5. При конденсации эквимолярной смеси резорцина и 5-метилрезорцина с N-оксикапролактамом относительная реакционная способность сдвигается в пользу 5-метилрезорцина.

Л и т е р а т у р а

1. К р и с т ь я н с о н П.Г., А р р о З.В.,
С у у р п е р е А.О. Реакция амидометилирования. Сообщ. 9.
Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капролак-
тамом в присутствии кислоты // Тр. Таллинск. политехн.
ин-та. 1978. № 459. С. 7-17.

2. C h r i s t i a n s o n P., S i m e r K. Use
of lactams in the Mannich reaction // Chem. Scr. 1981. 18.
N 4. P. 163-168.

3. К р и с т ь я н с о н П.Г., С у у р п е р е А.О.,
А р р о З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 17. Ре-

акция формальдегида с ϵ -капролактамом // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1983. № 555. С. 13-22.

4. Кёзель А.Ф., Кристьянсон П.Г. Соко́нденсация оксиметилфенолов со смесью резорцина и 5-метилрезорцина // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988. № 677. С. 15-24.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidometuulimisreaktsioon XXIV

N-hüdroksümetuülkaprolaktaami kondensatsioon resortsiini ja 5-metuülresortsiiniga

Kokkuvõte

Uuriti N-hüdroksümetuülkaprolaktaami reaktsiooni resortsiini, 5-metuülresortsiini ja nende ekvimolaarse seguga (sulamkondensatsioon 70°C juures, katalüsaator HCl).

Püridiini lahuses võetud ^1H TMR spektrite abil määrati amidometuulimisreaktsiooni produktide tekkimise kiirus, amidometuulrühmade jaotus 2- ja 4-mono-, 2,4- ja 4,6-di- ja 2,4,6-triasendatud resortsiinide, samuti aga ka resortsiini ja 5-metuülresortsiini derivaatide vahel. Leiti, et N-hüdroksümetuülkaprolaktaami kondensatsioon resortsiini ja 5-metuülresortsiiniga eraldi võetuna kulgeb ligikaudu võrdse kiirusega, ekvimolaarse segu puhul aga on 5-metuülresortsiini suhteline reaktsioonivõime suurem.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction XXIV

Condensation of N-Hydroxymethylcaprolactam with
Resorcinol and 5-Methylresorcinol

Abstract

The reaction of N-hydroxymethylcaprolactam with resorcinol, 5-methylresorcinol and their equimolar mixture in the melt at 70 °C in the presence of acid catalyst (HCl) has been studied. ¹H NMR spectra of reaction mixtures in pyridine solution have been used to evaluate the amidomethylation rate, the distribution of amidomethyl groups in 2- and 4-mono, 2,4- and 4,6-di and 2,4,6-trisubstituted resorcinol or 5-methylresorcinol and the shares of amidomethyl groups bound with resorcinol and 5-methylresorcinol during the amidomethylation of their equimolar mixture.

It was found that the reaction rate is nearly the same with resorcinol and 5-methylresorcinol, taken separately. In the case of their equimolar mixture, 5-methylresorcinol shows higher reactivity.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Поликонденсация сланцевых водорастворимых алкилрезорцинов (АР) с формальдегидом (ФА) широко применяется при модификации резин и древесины и при синтезе разных клеев.

Клаузнер и др. [1] разработали математическую модель синтеза алкилрезорциноформальдегидных смол. Используемый ими метод анализа [2] основан на отделении свободных АР от смолы экстракцией и последующем газохроматографическом разделении их в виде метиловых эфиров. Вместе с непрореагировавшими АР в экстракт переходит и содержащийся в пробах свободный ФА, что дает основание предполагать их дальнейшее реагирование в пробах и в ходе анализа.

Нами исследована поликонденсация АР и ФА при разных молярных соотношениях. Анализу методом газовой хроматографии подвергаются конечные продукты реакции, которые не содержат свободного ФА.

Экспериментальная часть. В качестве исходного вещества при поликонденсации применяли промышленную фракцию АР "Алкирез-1", которую перегоняли в вакууме при 20 мм рт.ст. АР анализировали методом газовой хроматографии, состав их был следующий (в массовых процентах):

Резорцин (Р)	2,4
2-метилрезорцин (2-МР)	2,1
5-метилрезорцин (5-МР)	46,5
2,5-диметилрезорцин (2,5-ДМР)	17,2
5-этилрезорцин (5-ЭР)	9,0
4,5-диметилрезорцин (4,5-ДМР)	12,0
2-этил-5-метилрезорцин (2-Э-5-МР)	
2-метил-5-этилрезорцин (2-М-5-ЭР)	4,1
2,4,5-триметилрезорцин (2,4,5-ТМР)	3,2
Неизвестные	3,5

Формалин (37,7 %) получен деполимеризацией параформа в воде.

Опыты проводили при разных молярных соотношениях ФА и АР в растворе этанола (50 % от массы фенола) при 80 °С в течение 4 часов. Отсутствие ФА в конечном продукте проверяли гидросиламинным методом. При реакциях поликонденсации катализаторами служили 0,1 моля гидроокиси натрия или 0,1 моля уксусной кислоты на один моль фенола. Часть опытов проводили без катализатора.

Состав непрореагировавших АР в конечном продукте поликонденсации определяли методом газовой хроматографии. Использовали метод внутреннего стандарта, которым служил 3,4-ксиленол [3]. Хроматограммы снимали в следующих условиях: колонка 360x0,6 см, 10 % смеси Лукоила DF (20 %) и Апиэзона L (80 %) на хромосорбе W AW DMCS (фракция 60-80 меш), температура 160 °С.

Обсуждение результатов. Известно [1, 4], что при синтезе алкилрезорциноформальдегидных смол протекают реакции двух основных типов - оксиметилирование АР по 2,4,6-положениям и конденсация метилольных групп по 2,4,6-положениям ароматических ядер с отщеплением воды и образованием метиленовой связи. Значит существенную роль в реакционной способности отдельных резорцинов играет различное распределение электронной плотности в молекулах. По квантовохимическим расчетам Васильева и др. [5] распределение электронной плотности в молекулах АР следующее:

	C ₂	C _{4,6}
5-МР	-0,131	-0,106
5-ЭР	-0,119	-0,110
2,5-ДМР	-	-0,107

Как видно из таблиц I-3, самую большую степень конверсии имеет 5-МР, затем 5-ЭР и 2,5-ДМР. Р и другие АР не учитывали, так как их содержание в реакционной смеси незначительно, и поэтому ошибка хроматографического определения превышает необходимую величину. Разница в степени конверсии 2,5-ДМР и 5-МР зависит от исходного содержания ФА в реакционной смеси. Как видно из таблицы I, при малых содержаниях ФА степень конверсии 5-МР примерно в десять раз выше сте-

Т а б л и ц а 1

Степень конверсии АР в % без катализатора

Наименование АР	Молярные соотношения АР и ФА					
	I:0,1	I:0,2	I:0,3	I:0,4	I:0,5	I:0,6
Р	0	6,5	14,3	42,8	61,6	59,2
2-МР	0	23,0	23,0	33,2	41,6	54,5
5-МР	9,2	16,7	33,7	54,7	66,0	77,8
2,5-ДМР	0	0	3,0	13,2	20,8	40,0
5-ЭР	1,5	12,5	29,7	51,9	65,9	75,0
4,5-ДМР } 2-Э-5-МР }	9,0	5,3	23,5	21,2	29,8	32,8
2-М-5-ЭР	3,5	16,0	17,5	25,0	26,0	27,2
2,4,5-ТМР	0	4,6	10,5	5,5	11,2	6,0
Неизвестные	0	4,3	0	0	4,6	0
Суммарная конверсия	4,0	10,5	22,0	37,5	47,4	53,8

Т а б л и ц а 2

Степень конверсии АР в % при 0,1 моля CH_3COOH

Наименование АР	Молярные соотношения АР и ФА					
	I:0,1	I:0,2	I:0,3	I:0,4	I:0,5	I:0,6
Р	13,2	21,5	28,5	46,2	53,8	61,2
2-МР	7,5	23,1	25,0	50,0	54,7	63,6
5-МР	13,7	24,0	27,0	59,2	68,4	77,8
2,5-ДМР	0	3,7	15,0	22,5	25,5	29,7
5-ЭР	8,8	16,5	30,2	47,0	59,0	65,9
4,5-ДМР } 2-Э-5-МР }	5,3	11,2	21,5	31,3	28,5	42,7
2-М-5-ЭР	3,8	3,8	0	4,2	9,0	21,8
2,4,5-ТМР	0	0	5,2	11,0	17,5	17,6
Неизвестные	0	0	0	9,7	15,8	21,2
Суммарная конверсия	8,0	15,5	26,4	42,1	50,2	57,5

пени конверсии 2,5-ДМР, а при содержании ФА в количестве 0,6 моля различие в их степенях конверсии равно примерно двум. Следовательно, скорость расхода 2,5-ДМР увеличивается с повышением содержания исходного ФА.

Т а б л и ц а 3

Степень конверсии AP в % при 0,1 моля NaOH

Наименование AP	Молярные соотношения AP и ФА					
	I:0,1	I:0,2	I:0,3	I:0,4	I:0,5	I:0,6
P	13,3	33,3	50,0	64,3	69,2	74,6
2-MP	7,5	30,8	41,7	50,0	58,4	63,6
5-MP	21,5	37,0	55,2	66,1	77,2	86,2
2,5-ДМР	3,6	3,8	11,0	21,7	30,5	45,6
5-ЭР	9,3	32,7	49,0	60,8	71,4	81,3
4,5-ДМР } 2-Э-5-MP }	6,5	15,2	24,0	33,8	39,3	48,3
2-М-5-ЭР	23,0	31,9	37,4	34,8	41,0	45,4
2,4,5-ТМР	0	5,0	5,0	11,0	21,2	23,5
Неизвестные	4,5	9,4	5,0	15,0	21,0	37,0
Суммарная конверсия	14,8	26,0	38,2	48,9	58,2	71,6

В статье Клаузнера и др. [1] реакционная способность 5-ЭР меньше, чем 2,5-ДМР. По нашим данным (таблицы 1-3) степень конверсии 5-ЭР значительно превышает степень конверсии 2,5-ДМР и при больших содержаниях исходного ФА приближается к конверсии 5-МР. Все предыдущее согласуется с распределением электронной плотности в молекулах AP.

Реакцию ФА с нуклеофильными AP катализируют кислоты и щелочи [6]. При кислотном катализе протонирование ФА и метиленгликоля приводит к образованию карбокатиона, являющегося реагентом оксиметилирования. Щелочной катализ обусловлен повышением нуклеофильности AP.

Мы использовали в качестве кислотного катализатора 0,1 моля уксусной кислоты на один моль AP. Сравнивая данные в таблицах 1 и 2, замечаем, что в присутствии уксусной кислоты конверсия AP незначительно выше.

Щелочным катализатором использовали 0,1 моля гидроокиси натрия на один моль AP. Как видно из таблиц 1 и 3, гидроокись натрия повышает в значительной степени конверсию AP. В присутствии щелочного катализатора уменьшается селективность конверсии отдельных резорцинов, что отражается в основном в увеличении доли конверсии более сложных алкилрезорцинов.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция поликонденсации сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом в растворе этанола при температуре 80 °С при разных молярных соотношениях формальдегида к резорцинам.

2. Состав непрореагировавших алкилрезорцинов определяли методом газовой хроматографии. Реакционная способность алкилрезорцинов снижается в ряду 5-метилрезорцин > 5-этилрезорцин > 2,5-диметилрезорцин.

3. Из катализаторов на степень конверсии алкилрезорцинов предпочтительно влияет щелочной катализатор – гидроксид натрия. Уксусная кислота повышает степень конверсии алкилрезорцинов незначительно.

Работа выполнена под руководством П.Г. Кристьянсона.

Л и т е р а т у р а

1. Клаузнер Г.М., Луцик В.В., Силинг М.И. Математическая модель синтеза алкилрезорциноформальдегидных смол // Пластмассы. 1985. № 4. С. 5–6.

2. Клаузнер Г.М., Некрасова Л.А., Ставицкая Л.И. Хроматографический метод определения свободных алкилрезорцинов в новолачных смолах // Методы анализа и контроль производства в химической промышленности. М., НИИТЭХим., 1973. № II. С. 21–25.

3. Кундель Х.А. Определение содержания алкилрезорцинов в фенольных водах // Горючие сланцы. 1979. № 6. С. 17–20.

4. Липпмаа Х.В.–В. Поликонденсаты резорцина и 5-метилрезорцина с формальдегидом. Диссертация... канд. хим. наук. Таллинн 1986. С. II.

5. Васильев В., Кийс К., Дмитриев В., Изотова Е. Закономерности конденсации резорцина и его алкильных производных с формалином в спиртовой среде // Изв. АН ЭССР. Химия 1987. Т. 36. № 2. С. 121–125.

6. Силинг М.И. Поликонденсация. Физикохимические основы и математическое моделирование. М.: Химия, 1988. С. 76.

Alkuulresortsiiinide polükondensatsioonist formaldehüüdiga

Kokkuvõte

Uuriti alkuulresortsiiinide polükondensatsiooni formaldehüüdiga etanooli lahuses alkuulresortsiiinide ja formaldehüüdi erinevate moolsuhete korral 80 °C juures, 4 tundi. Polükondensatsioonil vabaks jaanud alkuulresortsiiinide koostis määrati gaasikromatograafiliselt. Alkuulresortsiiinide konversiooniastmed vähenevad järgmises reas: 5-metuulresortsiiin, 5-etuulresortsiiin, 2,5-dimetuulresortsiiin.

Äädikhappe või naatriumhüdroksiidi kasutamisel katalüsaatoritena alkuulresortsiiinide konversiooniaste polükondensatsioonil tõuseb.

H. Raudsepp

Study of Alkylresorcinol-Formaldehyde Polycondensation

Abstract

Polycondensation of the mixture of shale-oil alkylresorcinols (AR) with formaldehyde (FA) with AR/FA molar ratios from 1/0.1 to 1/0.6 with no catalyst or in the presence of NaOH or CH₃COOH in ethanol solution (80 °C, 4 hrs.) has been studied. GC was used to analyse the composition of unreacted alkylresorcinols. Generally, the degrees of conversion of alkylresorcinol diminish in the following order: 5-methylresorcinol, 5-ethylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol. Catalysts used increase the degree of total conversion.

ИЗУЧЕНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
АЛКИЛРЕЗОРЦИНАМИ КАРБАМИДНОЙ СМОЛЫ

Модификация карбаминоформальдегидных (КФ) олигомеров является одним из способов придания смолам определенных свойств, причем модифицирование может осуществляться как в процессе синтеза, так и при обработке готовых олигомерных продуктов. Основным требованием к новым материалам на основе карбамидного связующего является пониженное содержание свободного формальдегида. Исходя из этого, одним из направлений модифицирования КФ смол является снижение выделения формальдегида в ходе и после их отверждения.

При изучении модифицирующих добавок к КФ смоле с целью снижения ее токсичности следует учитывать их влияние на адгезионную прочность карбамидного связующего [1]. Установлено, что прочность клеевого соединения улучшается при введении резорцина [2]. Модифицированное резорцином (15 % от массы) карбамидное связующее имеет в 3 раза меньшую токсичность при неизменных механических показателях клеевого соединения [3]. Выяснено также [4], что добавка 5-метилрезорцина в количестве 5 % от массы смолы приводит к более низкому содержанию свободного формальдегида и высокой прочности древесных материалов, по сравнению с резорцином и меламином, добавленным в том же количестве к КФ связующему.

Таким образом, с точки зрения снижения токсичности без ухудшения прочностных показателей отвержденной КФ смолы целесообразно в качестве модификатора применять алкилпроизводные резорцина. При этом определенный интерес представляет изучение влияния модификатора на процесс отверждения смолы, для выяснения оптимальных технологических условий при изготовлении композиционных материалов.

В настоящей работе изучали влияние сланцевых алкилрезорцинов на некоторые свойства и структуру КФ смол в процессе отверждения при температурах до 300 °С, применяя методы термического анализа, ИК- и ¹Н ЯРМ-спектроскопии.

Экспериментальная часть. Для модифицирования была использована выпускаемая ПО "Сланцехим" (г. Кохтла-Ярве) КФ смола марки КФ-МТ(БП). В качестве модификатора применялась фракция дистиллированных сланцевых алкилрезорцинов "Алкирез" следующего состава: резорцин - 1,2 %, 2-метилрезорцин - 2,2 %, 5-метилрезорцин - 44,9 %, 2,5-диметилрезорцин - 18,3 %, 5-этилрезорцин - 11,1 %, 5-метил-2-этилрезорцин и 4,5-диметилрезорцин - 12,7 %, 2-метил-5-этилрезорцин - 4,5 %, 2,4,5-триметилрезорцин - 3,0 %, неизвестные - 2,1 %.

Для изучения химической структуры модифицированной смолы был синтезирован модельный сополиконденсат из химически чистых диметилмочевин и 5-метилрезорцина, которые смешивались (в молярном соотношении 1:2) в воде при 40 °С в течение 10 минут. Продукт подвергался вакуумной сушке при 20 °С. Аналогичным образом было проведено модифицирование смолы КФ-МТ(БП) разными количествами "Алкиреза".

В качестве отвердителя образцов смол применяли кристаллический хлористый аммоний (1 % от массы), который был добавлен непосредственно перед термической обработкой.

Спектры ЯМР ¹Н сняты на спектрометре TESLA BS-567 при рабочей частоте 100 МГц в растворе DMSO-d₆. Химические сдвиги ¹Н рассчитаны от внутреннего DCC.

Термический анализ проведен на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey (фирма MOM, ВНР). Термограммы сняты с применением динамического нагрева до 300 °С со скоростью 5 град/мин, в атмосфере статического воздуха, инертное вещество Al₂O₃. Использованы стандартные тигли с навесками 200 мг. Чувствительность зарегистрированных кривых: ДТГ - 1/5, ДТА - 1/3, шкала ТГ - 200 мг.

Образцы для ИК-анализа взяты при разных температурах в ходе ДТА (120, 164, 194, 218, 240 и 278 °С). Спектры образцов сняты для взвесей в парафиновом масле на спектрометре UR-20 (К. Цейсс, ГДР).

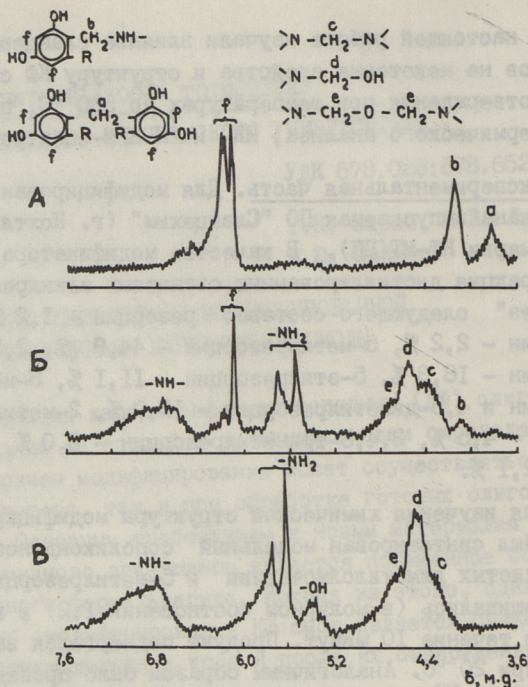


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H в растворе $\text{DMSO}-d_6$:
 А - соконденсат диметилолмочевины и 5-метилрезорцина (молярное соотношение 1 : 2);
 Б - модифицированная алкилрезорцинами (30 мас. ч. на 100 мас.ч. смолы) карбамидная смола КФ-МТ(БП);
 В - карбамидная смола КФ-МТ(БП).

Результаты и обсуждение. На рис. I приведены спектры ЯМР ^1H некоторых модифицированных составов. Отнесение сигналов проведено на основе наших ранних исследований [5]. Как видно из рис. I А, при добавлении высокореактивного 5-метилрезорцина к диметилолмочевины уже при 40°C в смеси образуется соконденсат, характеризующийся сигналом от протонов соответствующей CH_2 -группы при 4,16 м.д. В то же время появляется сигнал от CH_2 -мостиков между ароматическими кольцами (3,82 м.д.), указывая на частичное разложение диметилолмочевины уже при мягких условиях эксперимента. По данным интегрирования, 64 % от связанного формальдегида включено в соконденсат и 36 % в алкилрезорциновую смолу.

При обработке КФ смолы алкилрезорцинами (30 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы) при 40 °С в спектре (рис. 1 Б) также появляется сигнал от CH_2 -группы соконденсата при 4,08 м.д. и увеличивается плечо при 4,30 м.д., соответствующее сигналам от протонов CH_2 -групп между остатками мочевины. Алкилрезорциновая смола образуется только в малом количестве, судя по интенсивности сигнала при 3,80 м.д. ИК-спектр очищенного соконденсата содержит характерные полосы прореагировавшего 5-метилрезорцина ($\nu = \text{CH}$ 990 и 840 см^{-1} , δCH_2 в $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{I}$ 990 см^{-1}) и сильный сдвиг амидного $\nu (\text{C} = \text{O})$ от 1665 см^{-1} для диметилмочевины до 1610 см^{-1} , перекрывая полосу $\nu (\text{C} = \text{C})$ ароматического кольца. Этим опытом доказано включение ароматического кольца в структуру поликонденсата, а также способность алкилрезорцинов связывать свободный формальдегид в структуру олигомеров. С повышением температуры продукты отверждения становятся нерастворимыми в $\text{DMSO}-d_6$, что исключает возможность изучения дальнейшего процесса отверждения методом ЯМР ^1H .

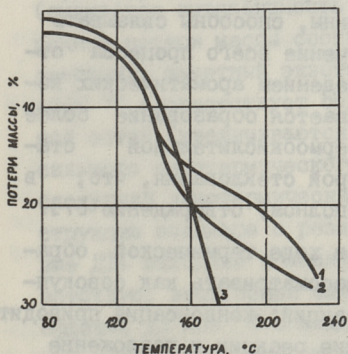


Рис. 2. Потеря массы при динамическом нагреве:

- 1 - смеси диметилмочевины и алкилрезорцинов (массовое соотношение 10:1);
- 2 - диметилмочевины;
- 3 - алкилрезорцинов.

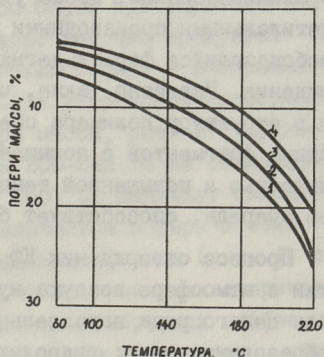


Рис. 3. Потеря массы в процессе отверждения карбамидной смолы КФ-МТ(БП) при содержании алкилрезорцинов:

- 1 - 0 %; 2 - 0,5 %; 3 - 2,5 %;
- 4 - 10 %.

Для изучения процесса отверждения применены ТГ, ДТА и ИК-анализы. ТГ анализ модельных образцов (рис. 2) также подтверждает образование соконденсата алкилрезорцинов с диметиллолмочевинной. Кривые потери масс сильно расходятся выше 150 °С. При 180 °С, при применяемой в технологии изготовления древесных композиционных материалов температуре, потери массы смеси алкилрезорцинов (рис. 2, кривая 3) весьма значительные по сравнению с чистой диметиллолмочевинной (кривая 2). Смесь ее с алкилрезорцинами показывает повышенную стабильность (кривая 1). Аналогичный эффект был установлен в случае соконденсата диэтилмочевины с резорцином [6].

Повышение термической стабильности наблюдается также при модифицировании смолы КФ-МТ(БП) разными количествами алкилрезорцинов (рис. 3). Добавление алкилрезорцинов уже в количестве 0,5 % (кривая 2) приводит к увеличению массы образца на 2 % по сравнению с исходной смолой. В то же время наблюдается уменьшение потери массы по мере увеличения доли алкилрезорцинов в течение всего процесса нагревания. На основе характера ТГ кривых можно заключить, что алкилрезорцины, кроме участия в реакции соконденсации с метилольными производными мочевины, способны связывать освобождающийся формальдегид в течение всего процесса отверждения. Известно также, что введением ароматических колец в структуру полимера обеспечивается образование более жестких фрагментов с повышенной термоокислительной стабильностью и повышенной температурой стеклования, что, в свою очередь, способствует более полному отверждению [7].

Процесс отверждения КФ смол в ходе термической обработки в атмосфере воздуха нужно рассматривать как совокупность целого ряда параллельных реакций: конденсация приводит к образованию воды; гидролитические реакции и разложение простоефирной связи увеличивают количество свободного формальдегида по сравнению с его содержанием в исходной смоле. При повышенных температурах увеличивается вероятность протекания, во-первых, реакций окислительной, затем термической деструкции. Поэтому трудно однозначно интерпретировать тепловые эффекты на кривых ДТА смол (рис. 4). В общем найдено, что основные процессы поликонденсации и образования шпигота полимера связаны с тепловыми эффектами

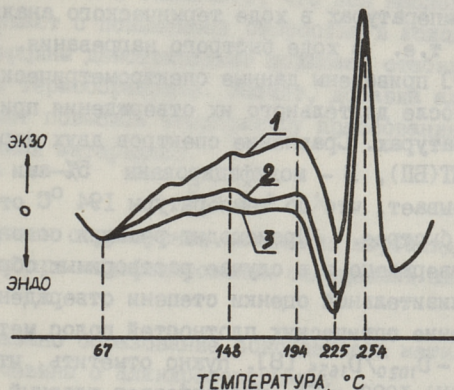


Рис. 4. Кривые ДТА карбамидной смолы КФ-МТ(БП), содержащей 1 % NH_4Cl и алкилрезорцины соответственно 1 - 0 %; 2 - 2,5 %; 3 - 10 %.

по следующей схеме [8]: в интервале 55–125 °С происходит образование простых эфиров (в ИК-спектре появляется полоса 1050 см^{-1}) в результате конденсации метилольных групп (снижается интенсивность полосы CH_2OH при 1020 см^{-1}) и умеренные потери массы соответствуют летучим продуктам конденсации; заметный экзотермический эффект в интервале 125–200 °С соответствует образованию устойчивой пространственной сетки (увеличиваются потери массы, рис. 3); сущность сильного эндотермического пика 200–220 °С не объяснена; следующий экзотермический пик 250 °С означает сильную деструкцию полимера с резким увеличением потери массы. Кривые ДТА исходной и модифицированных КФ смол (рис. 4) соответствуют этой общей схеме. В то же время, экзотермические эффекты до 200 °С в модифицированных образцах слабее, чем в исходной смоле. Это явление, учитывая и характер кривых ТГ, может означать, что некоторые реакции в немодифицированной смоле проходят с большей глубиной. Эффекты различных реакций суммируются. В модифицированных образцах добавляются, например, реакции соконденсации и связывание формальдегида алкилрезорцинами. Интересно отметить, что величина сильного эндотермического пика при 225 °С одинаковая для всех образцов.

Для лучшего понимания процессов, протекающих в течение термообработки, изучались ИК-спектры образцов, взятых

при разных температурах в ходе термического анализа (см. эксп. часть), т.е. в ходе быстрого нагревания. В литературе [7, 8, 9] приведены данные спектрометрического анализа образцов после длительного их отверждения при определенных температурах. Сравнение спектров двух серий образцов (А - КФ-МТ(БП), Б - модифицированы 5%-ами алкилрезорцинов) показывает, что до температуры 194 °С отверждение в Б проходит быстрее. Происходит реакция соконденсации, что было подтверждено и в случае растворимых образцов (рис. I). Для приблизительной оценки степени отверждения применялось соотношение оптических плотностей полос метилольных и амид I групп $-D_{1020}/D_{1655}$ [8]. Нужно отметить, что полоса $\nu(C=O) + \delta(OH)$ 1020 cm^{-1} претерпевает плавный сдвиг до 1060 cm^{-1} . Это связано с образованием простозэфирной связи с одновременным реагированием CH_2OH -групп, что указывает на более высокую стойкость эфирной связи. Малое количество эфиров сохраняется и при достижении температуры 240 °С в обеих сериях. Плавность изменений объясняется скоростью нагрева. Оказывается, что одновременно с поликонденсацией и структурированием протекают реакции окисления и циклизации. Окисление выражено появлением полосы $\nu(C=O)$ свыше 1700 cm^{-1} . В серии А окисление с расширением полосы амид I наблюдается в образце при 164 °С, в Б позже - при 194 °С. При 240 °С интенсивность полосы $\nu(C=O)$ 1720 cm^{-1} превышает интенсивность полосы амид I, которая едва распознается в смоле А. В последней деструктивные процессы протекают, по-видимому, легче. Чисто термическое разложение не увеличивает содержания карбонильной группы, так как происходит декарбонизация с выделением CO_2 .

Полосы циклических структур (тетрагидро-триазиновых либо урановых [7, 10] хорошо распознаются при 164 до 218 °С, особенно в А: 1520, 1300, 820 и 760 cm^{-1} . До сих пор циклические структуры были обнаружены только при более высоких молярных соотношениях ($M/FA \geq 1:1,75$) при длительном нагревании под давлением [7, 9, 10].

При 240 °С теряется четкость спектров из-за сильных деструктивных изменений и наблюдается накопление продуктов окисления, проходящего с большой вероятностью до образования кислот. Несмотря на сильную деструкцию, в смоле сохраняются следы эфирных групп, снижающих прочность отвер-

жденной смолы. Можно заключить, что все наблюдаемые процессы протекают с повышенной скоростью в исходной смоле, и алкилрезорцины действительно повышают стабильность всей системы при термообработке. Значит, добавка алкилрезорцинов позволяет повысить температуру прессования древесных композиционных материалов.

В ы в о д ы

1. Изучены структурные изменения карбамидоформальдегидной смолы при модифицировании сланцевыми алкилрезорцинами.

2. Доказано образование соконденсата метилольных производных мочевины с алкилрезорцинами.

3. Выяснено, что при отверждении модифицированной смолы уменьшается количество выделяющихся веществ по сравнению с исходной смолой.

4. Комбинированием термического анализа и ИК-спектрометрии подтверждена более высокая термоокислительная стойкость модифицированной смолы.

5. Установлено образование гетероциклических структур в течение термического анализа.

Л и т е р а т у р а

1. В а р е с Т.К., С т а р к о ф ф Ю.-А.А. Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение IV. Влияние добавок карбамида и алкилрезорцинов на свойства древесно-стружечных плит // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988, № 677. С. 78-86.

2. В л о ш м е р с е Е.А., М о u l t R.H. Curable resorcinol terminated urea-formaldehyde resin // US Pat. N 4.032.515.

3. P e t e r s e n H., R e u t e r W., E i s e l e W., W i t t m a n n O. Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln // Holz-Roh-Werkstoff. 1974. Vol. 32. S. 402-410.

4. H o r i k i S., I t o K. Adhesive compositions // Japan Pat. N 78117032.

5. Сиймер К.Ю., Суурпере А.О., Вялимяэ Т.К. Реакция амидометилирования XVI. Исследование реакции резорцина с оксиметилмочевинами // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1981. № 513. С. 39-49.

6. Сиймер К.Ю., Пылдме М.Э. Термическая характеристика производных N,N-дизамещенной мочевины // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988. № 677. С. 54-59.

7. О формировании пространственной структуры в отвержденных мочевино-формальдегидных олигомерах / В.П. Пшеницына, Н.Н. Молоткова, М.Д. Френкель и др. // Высокомол. соед. 1976. Т(А) XXI, № 9. С. 1945-1951.

8. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит // М. Лесная пром. 1984. С. 42.

9. Слоним И.Я., Аршава Б.М., Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н. Проявление в спектрах ^{13}C высокого разрешения в твердом теле образования триазиновых циклов при отверждении мочевиноформальдегидных смол // Высокомол. соед. 1985. Т(Б) XXII, № 6, С. 417-418.

10. Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н. Об образовании триазиновых циклов при отверждении линейно-разветвленных мочевиноформальдегидных олигомеров // Высокомол. соед. 1984. Т(Б) XXVI, № 4. С. 305-307.

Alküülresortsiiinidega modifitseeritud
karbamiidvaigu kõvenemise uurimine

Kokkuvõte

Termilise analüüsi, IP- ja ^1H TMR-spektroskoopia meetoditel on uuritud põlevkivi alküülresortsiiinidega modifitseeritud karbamiidformaldehüüdvaigu struktuurimuutusi kõvenemisprotsessis. Alküülresortsiiinid reageerivad karbamiidi metüloolderivaatidega, moodustades kopolükondensaate, samuti vaigu kõvenemisel tekkiva vaba formaldehüüdiga, mistõttu väheneb lenduvate ühendite hulk vaigu termilisel töötlemisel. 5 % alküülresortsiiine sisaldav karbamiidvaik on tunduvalt termostabiilsem kui modifitseerimata vaik.

T. Vares, H. Lippmaa, K. Siimer

Study of the Curing of Urea-Formaldehyde Resin
Modified with Alkylresorcinols

Abstract

Structural changes during the curing process of the urea-formaldehyde resin modified with shale-oil alkylresorcinols have been studied. Alkylresorcinols react with hydroxymethyl derivatives of urea to form cocondensates as well as with free formaldehyde in the curing resin. As a result, the amount of volatile products diminishes during the thermal treatment. Urea-formaldehyde resin containing 5 % alkylresorcinols shows better thermo-oxidative stability than unmodified resin.

УДК 678.632'32'21:541.127:4

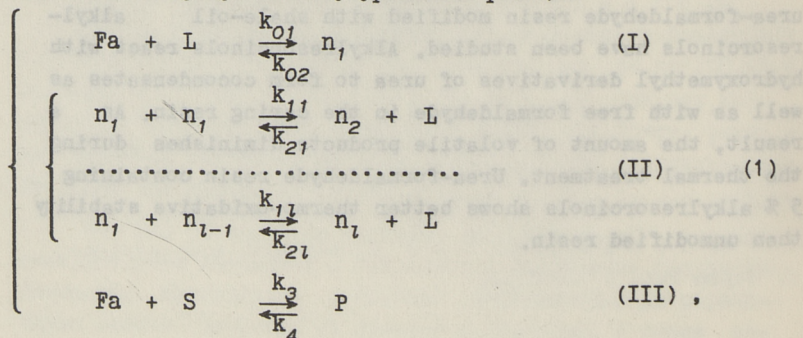
Ю.-А.А. Старкопф, Х.А. Йокк

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XIX

Математическое моделирование кинетики реакции

Реакция оксиметилирования (РОМ) является первой и необходимой стадией поликонденсации. РОМ является бимолекулярной реакцией между формальдегидом (Fa) и субстратом (S), но ее практическое протекание значительно отличается от реакции второго порядка. Это различие объясняется множеством взаимодействий между компонентами в системе. Основной причиной отклонений можно считать состояние формальдегида в растворе, который в полярных растворителях (вода, спирты) образует равновесную систему, состоящую в основном из полиоксиметиленгликолей $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ и полиформалей $\text{RO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. В литературе имеются достаточно подробные данные о состоянии формальдегида в растворе [1-3 и др.]. Значительно меньше работ посвящено математическому описанию кинетики РОМ [1,3]. Это объясняется сложностью математического описания системы и недостатком требуемых исходных данных. Математические модели, использованные в данной серии для описания РОМ, имели в основном эмпирический характер [4-8]. Однако использование детерминированной модели на основе теоретических представлений позволяет лучше оценивать значение и влияние разных стадий РОМ. Для математического описания РОМ использовали следующую систему уравнений реакций:



- где F_a - свободный формальдегид;
 L - растворитель;
 S - субстрат;
 P - продукт реакции;
 n_1, n_2, \dots, n_l - моно-, ди-, и l -меры.

Для данной задачи невозможно получить точного аналитического решения и она была решена численно. Программа составлена на "Фортране". Первым этапом решения было определение состояния формальдегида в растворе в начальный момент реакции. При описании РОМ целесообразно выразить концентрации компонентов через молярные соотношения. В данной работе концентрации выражены относительно начальной концентрации формальдегида. В этом случае, при условии равенства констант скорости полимеризации и деполимеризации олигомеров разной длины цепи, фактическая концентрация формальдегида выражается уравнением [8]:

$$N = \frac{-(L_0 + 1) + \sqrt{(L_0 + 1)^2 + 4L_0(K - 1)}}{2(K - 1)}, \quad (2)$$

где $K = \frac{k_{11}}{k_{21}} = \frac{k_{1l}}{k_{2l}}$ - константа равновесия олигомеров;

L_0 - начальная концентрация растворителя;

и

$$n_l = N^l. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) были выведены при предположении, что в системе протекают только реакции (II). Для учёта реакции (I) и определения концентрации F_a нужно относительно n_l и a решить следующую систему уравнений (для решения использовали метод итерации Ньютона) :

$$\begin{cases} K - aL = 0 \\ \frac{n_l k_{02}}{k_{01} l N} + Q - 1 = 0 \end{cases}, \quad (4)$$

где $a = \frac{K}{L}$ - вспомогательная константа;

$L = L_0 - N$ - концентрация свободного растворителя.

При этом фактическая и стехиометрическая концентрации формальдегида выражаются следующим образом :

$$N = \sum_{i=1}^z n_1^i a^{i-1}, \quad (5)$$

$$Q = \sum_{i=1}^z i n_1^i a^{i-1} \quad (6)$$

и концентрация олигомеров :

$$n_i = a^{i-1} n_1^i. \quad (7)$$

Концентрация свободного мономерного формальдегида выражается уравнением :

$$Fa = \frac{n_1 k_{02}}{k_{01} L}. \quad (8)$$

После вычисления концентраций компонентов в начальный момент реакции можно вычислить протекание реакции во времени для всей системы (1). Для этого нужно решить следующую систему дифференциальных уравнений :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1}{dt} = -k_{11} n_1 \sum_{i=1}^z n_1^i + k_{21} L \sum_{i=1}^z n_i - k_{11} n_1 n_1 + k_{21} n_2 L + k_{01} L \frac{k_{02} n_1 + k_4 P}{k_{01} L + k_3 S} - k_{02} n_1 \\ \frac{dn_i}{dt} = k_{11} n_1 (n_{i-1} - n_i) - k_{21} L (n_i - n_{i-1}) \\ \frac{dn_z}{dt} = k_{11} n_1 n_{z-1} - k_{21} n_z L \\ \frac{dP}{dt} = k_3 Fa S - k_4 P \\ Fa = \frac{k_{02} n_1 + k_4 P}{k_{01} L + k_3 S} \end{array} \right. \quad (9)$$

Для решения системы был использован метод Рунге-Кутты четвертого порядка. В данной постановке задача решалась при условии, что реакция (I) по сравнению с остальными протекает значительно

быстрее, и для определения концентрации свободного мономерного формальдегида можно использовать принцип стационарного состояния. В противном случае в системе уравнений (9) нужно вместо последнего уравнения использовать следующую зависимость :

$$\frac{dFa}{dt} = -k_{O1}LFa - k_3SFa + k_{O2}n_1 + k_4P \quad (10)$$

Представленные выше зависимости выведены при условии равенства констант скорости образования олигомеров разной длины цепи. В созданной программе имеется возможность проведения расчетов и при неравных значениях констант скоростей.

Для проверки алгоритма и программы были проведены расчеты для реакции формальдегида с капролактамом в растворе фенола. Исходя из монофункциональности капролактама, данную реакцию удобно рассматривать как модельный процесс при исследовании РОМ [4-8]. Результаты расчетов, проведенные при значениях констант скоростей $k_{O1}=10$; $k_{O2}=150$; $k_{11}=0.0045$; $K=1,24$; $k_3=50$; $k_4=0$, представлены на рис. 1-3. Для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные в [4]. Раньше нами было найдено, что реакция формальдегида с капролактамом протекает по I порядку по n_1 [6,7]. Однако для данного факта трудно было найти удовлетворительное объяснение. На рис. 2 и 3 видно, что изменение количества n_1 значительно отличается от реакции первого порядка, но приблизительно по первому порядку изменяется его условно-мгновенная концентрация \bar{n}_1 . Концентрацию \bar{n}_1 определили с помощью уравнений (2) и (3), заменяя в расчетах значение L_o на L_{ot} (молярное соотношение растворителя к формальдегиду в данный момент времени).

$$L_{ot} = \frac{L_o}{1-P} \quad (11)$$

В данную программу не был включен блок определения оптимальных значений констант скоростей, и поэтому результаты расчетов имеют предварительный характер. Нужно также отметить, что использованная система уравнений реакций не учитывает всех влияний в системе (например, взаимодействия растворителя и субстрата и др.). Несмотря на недостатки модели проведенные расчеты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расчеты подтвердили большое значение состояния формальдегида в растворе на кинетику РОМ.

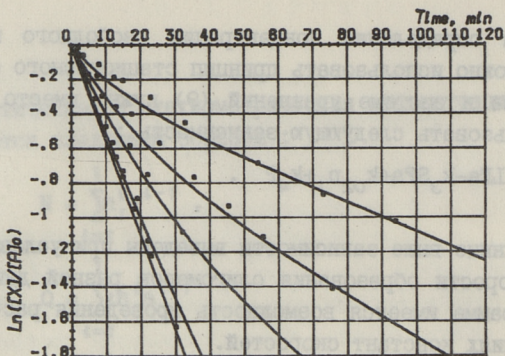


Рис. 1. Изменение расчетной (—) и экспериментальной (°) [4] концентрации формальдегида во времени. Начальные молярные соотношения компонентов:

$$n_0 = \frac{L_0}{F_{A_0}} = 2, 4, 8, 40; \quad m_0 = \frac{S_0}{L_0} = 1.$$

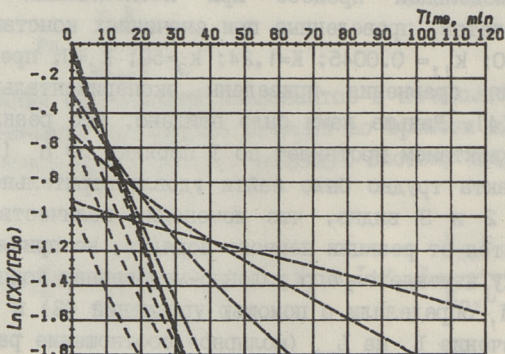


Рис. 2. Изменение расчетных значений мономера (----) n_1 и его условно-мгновенной равновесной концентрации (-·-·-) \bar{n}_1 при начальных концентрациях $n_0 = 2, 4, 8, 40$ и $m_0 = 1$.

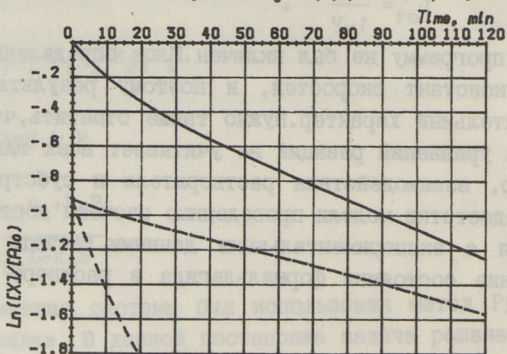


Рис. 3. Измененные расчетные значения формальдегида (—), его мономера (----) и условно-мгновенной равновесной концентрации мономера при $n_0 = 2$ и $m_0 = 1$.

Выводы

1. Составлена математическая модель, позволяющая конкретно оценивать влияние состояния формальдегида на кинетику реакции оксиметилирования.

2. Показано, что реакция оксиметилирования протекает приблизительно по первому порядку относительно условно-мгновенной равновесной концентрации мономера.

3. Показано значительное влияние состояния формальдегида в растворе на кинетику реакции оксиметилирования.

Литература

1. Bezzì S., Dallaporta N., Giacometti G., Illiceto A. Cinetica di formazione e scissione di macromolecole lineari ed equilibria fra monomero e suoi polimeri // Gazzeta Chimica Italiana, 1951, 81, XI-XII, p. 915-932.

2. Moedrieger K., Van Wazer J., R. // Equilibria between cyclic and linear molecules in aqueous formaldehyde // J. of Phys. Chem., 1966, v. 70, No. 6, p. 2025-2029.

3. Силинг М.И. Физико-химические основы синтеза фенолформальдегидных олигомеров. Автореферат докт. дис. М., 1978. С. 7-11.

4. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования I. Реакция капролактама с формальдегидом в присутствии гидроксibenзола // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1971. № 311. С. 17-32.

5. Кийслер К.Р., Рейспере А.А., Сиймер К.Ю. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования I. Реакция капролактама с формальдегидом // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1973. № 332. С. 115-126.

6. Кийслер К.Р., Старкопф Ю.-А.А. О кинетике некаталитической реакции гидроксиметилирования // Тезисы докл. Респ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллинн, 1974. С. 19-22.

7. Кийслер К.Р., Рейспере А.А., Старкопф Ю.-А.А. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования XI. О модели реакции // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1973. № 332. С. 115-126.

8. Старкопф Ю.-А.А. Некаталитическая реакция гид-

роксиметилирования XVIII. Состояние формальдегида в водных растворах и его влияние на реакцию оксиметилирования // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1984. № 566. С. 25-38.

J.-A. Starkopf, H. Jokk

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation. XIX
Mathematical Modelling of the Reaction Kinetics

Summary

Mathematical model including computer programme has been compiled to calculate the effect of the state of formaldehyde on the kinetics of the hydroxymethylation reaction under various initial conditions. Runge-Kutta method of fourth order was used to solve the system of differential equations describing the reaction kinetics. Experimental and calculated concentrations in the reaction of formaldehyde with caprolactam in the solution of phenol were compared. It was found that the hydroxymethylation is a nearly first order reaction with respect to the conventional instant-equilibrium concentration of formaldehyde monomer. It is shown that the state of formaldehyde in solution has a substantial effect on the kinetics of hydroxymethylation reaction.

J.-A. Starkopf, H. Jokk

Reaktsiooni kineetika matemaatiline modelleerimine
Kokkuvõte

On koostatud matemaatiline mudel ja arvutusprogramm, mis lubavad hinnata formaldehüüdi oleku mõju reaktsiooni kineetikale sõltuvalt valitud algtingimustest. Reaktsiooni kineetika diferentsiaalvõrrandite süsteemi lahendamiseks kasutati neljandat järku Runge-Kutta meetodit. Artiklis on esitatud eksperimentaalsete ja arvutuslike tulemuste võrdlus formaldehüüdi reaktsioon kohta kaprolaktaamiga fenooli lahuses. Leiti, et hüdroksümetüülimisreaktsioon kulgeb ligikaudu esimest järku reaktsioonina formaldehüüdi monomeeri tinglikult hetkelise tasakaalukontsentratsiooni järgi. Läbi viidud arvutused kinnitasid formaldehüüdi oleku olulist mõju reaktsiooni kineetikale.

Т.К. Варес, Ю.-А.А. Старкопф

СВОБОДНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД В ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сообщение У

Влияние добавок алкилрезорцинов на содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах

Снижение содержания свободного формальдегида (СФА) в древесно-стружечных плитах, а также в клееных изделиях, изготовляемых на основе карбамидных связующих (КФС), является острой проблемой при дальнейшем развитии деревообрабатывающей и мебельной промышленности. Хорошие результаты для снижения содержания СФА можно получить при добавлении к КФС перед их использованием модификаторов — алкилрезорцинов (АР) и карбамида (У) [1]. В данной работе рассматривается влияние алкилрезорцинов на содержание СФА в зависимости от качества используемых КФС.

Экспериментальная часть. В качестве связующего применяли карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ(БП), производимую в Кохтла-Ярвеском ПО "Сланцехим" им. В.И. Ленина. Всего было исследовано шесть партий смолы. Плиты, изготовленные на базе немодифицированной смолы, имели разное содержание СФА в зависимости от используемой партии. В качестве модификатора применялись алкилрезорцины в количестве от 2,5 до 10 в.ч. на 100 в.ч. сухой смолы. Состав алкилрезорцинов, технология изготовления ДСтП и методика испытаний рассмотрены в [1]. Полученные данные о содержании СФА представлены в таблице I.

Обсуждение результатов. Полученные результаты показали, что влияние добавляемых АР на содержание СФА сильно зависит от качества используемой карбамидной смолы. Харак-

Т а б л и ц а I

Содержание свободного формальдегида в ДСтП
в зависимости от содержания алкилрезорцинов
в связующем

Содержание алкилрезорцинов (АР) от сухой смолы, %	Содержание свободного формальдегида в ДСтП, мг/100 г					
	Партия смолы					
	I	II	III	IV	V	VI
0	67,7	60,8	34,2	27,0	24,4	16,6
2,5	56,0	50,7	31,8	24,9	22,8	15,8
5,0	46,1	41,9	26,4	20,9	20,1	14,0
10,0	34,7	31,0	21,4	17,1	16,8	12,0
Коэффициенты регрессии						
b_0	0,0146	0,0161	0,0284	0,0362	0,0402	0,0591
b_1	0,00148	0,00160	0,00182	0,00222	0,00191	0,00240
Коэффициент корреляции r^2	0,999	0,998	0,992	0,994	0,995	0,993

тер влияния АР аналогичен полученному в [I] – эффективность снижения содержания СФА падает с увеличением количества добавляемых АР. Для описания влияния добавок АР и U на содержание СФА в [I] было предложено следующее уравнение

$$\frac{1}{F_a} = b_0 + b_1 AR + b_2 U, \quad (I)$$

где F_a – содержание свободного формальдегида в мг/100 г;
 AR – количество добавленных алкилрезорцинов, м.ч. на 100 м.ч. сухой КФС;
 U – количество добавленного карбамида, м.ч. на 100 м.ч. сухой КФС;
 b_0, b_1, b_2 – константы регрессии.

Уравнение (I) применимо и для описания содержания СФА в зависимости от добавляемого количества АР при разных начальных содержаниях СФА. Результаты расчетов, проведенных отдельно для разных партий смол, представлены в табл. I и на рис. I. При расчете регрессионных уравнений минимизация отклонений была проведена относительно значений $y = 1/F_a$,

расчетные значения согласуются с экспериментальными лучше при более низких значениях F_0 . Данный принцип минимизации использован и в дальнейших расчетах.

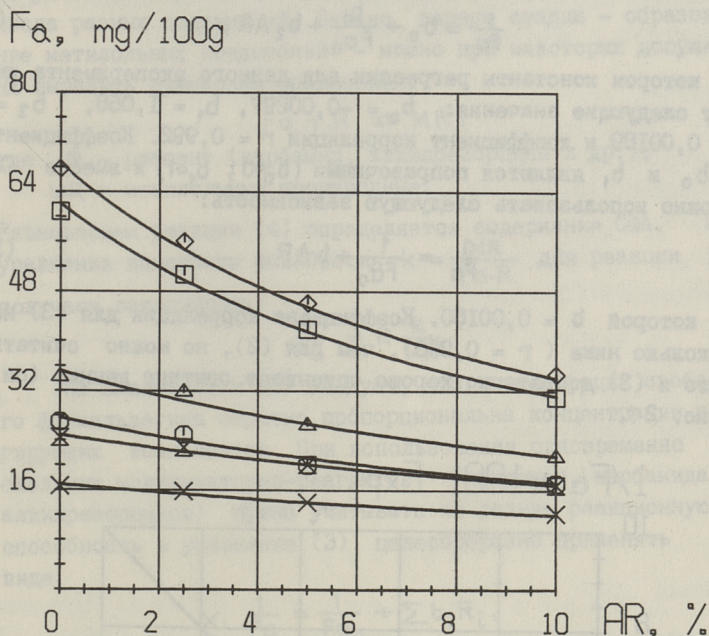


Рис. 1. Влияние добавок алкилрезорцинов на содержание свободного формальдегида в ДСтП для разных партий карбамидной смолы. Расчетные кривые найдены по уравнению (1).

Для практических целей представляет интерес получение математической модели, позволяющей оценить эффективность модификаторов в конкретных технологических условиях. Как известно, количество свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах зависит от многих факторов: от марки и качества партии связующего, температуры и продолжительности горячего прессования, влажности стружки, количества связующего, температуры подпрессовки стружечного ковра и применяемого технологического оборудования. Этими факторами, влияние которых в отдельности в данной работе не рассматривается, определяется содержание СФА в плитах на

основе немодифицированной смолы, значение которого (F_{a_0}) в дальнейших расчетах считали известной величиной. Для описания влияния модифицирующей добавки АР было получено уравнение следующего вида:

$$\frac{1}{F_a} = b_0 + \frac{b_1}{F_{a_0}} + b_2 AR, \quad (2)$$

в котором константы регрессии для данного эксперимента имеют следующие значения: $b_0 = -0,00297$, $b_1 = 1,068$, $b_2 = 0,00189$ и коэффициент корреляции $r = 0,992$. Коэффициенты b_0 и b_1 являются поправочными ($b_0 \approx 0$; $b_1 \approx 1$) и вместо (2) можно использовать следующую зависимость:

$$\frac{1}{F_a} = \frac{1'}{F_{a_0}} + b AR, \quad (3)$$

в которой $b = 0,00180$. Коэффициент корреляции для (3) несколько ниже ($r = 0,966$), чем для (2), но можно считать, что и (3) достаточно хорошо описывает опытные данные (см. рис. 2).

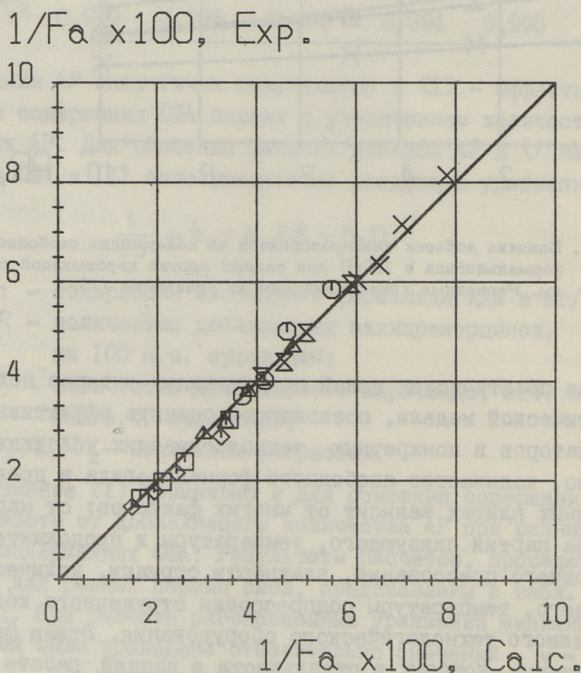
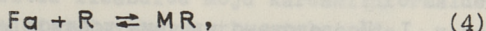


Рис. 2. Соответствие экспериментальных и расчетных (по уравнению (3)) значений $\frac{1}{F_a}$.

Полученные зависимости являются не чисто эмпирическими, а имеют определенное физико-химическое содержание. Процессы, протекающие при отверждении карбамидных смол, весьма сложные. Для корректного описания кинетики поликонденсации нужно учитывать протекание ряда реакций при участии большого числа разных соединений. Однако первую стадию - образование метилольных соединений - можно при некоторых допущениях выразить суммарным уравнением:



где R - реагент (карбамид, алкилрезорцины и др.);

MR - метилольные производные.

Равновесием реакции (4) определяется содержание СФА. Из уравнения константы равновесия $k = \frac{MR}{F_a \cdot R}$ для реакции (4) получаем зависимость:

$$\frac{1}{F_a} = R \frac{k}{MR}. \quad (5)$$

Из зависимости (5) следует, что концентрация свободного формальдегида обратно пропорциональна концентрации реагирующих компонентов. При использовании одновременно нескольких модификаторов-реагентов (например, карбамида и алкилрезорцинов) нужно учитывать их разную реакционную способность и уравнение (3) целесообразно применять в виде:

$$\frac{1}{F_a} = \frac{1}{F_{a_0}} + \sum b_i R_i, \quad (6)$$

где R_i - количество i -того компонента,

b_i - коэффициент, учитывающий реакционную способность i -того компонента.

Именно комбинированное (алкилрезорцины совместно с карбамидом) применение модификаторов, как было показано в [1], позволяет получить ДСтП с требуемыми физико-механическими показателями и соответствующие норме ЕІ. В уравнениях (1, 2, 3 и 6) влияние исходного количества карбамида в смоле отражается только на регрессионных коэффициентах, в расчетах учитывается лишь количество добавленных компонентов. Для более точного расчета нужно естественно, учитывать поправки от концентрации всех присутствующих компонентов. Изменением концентрации объясняется полученная тесная корреляция ($1/F_{a_0} = -0,052 + 44 b_1$; $r = 0,93$) меж-

ду константами b_1 уравнения (I) и начальным содержанием формальдегида F_{00} (из таблицы I). Эти влияния в уравнениях (1, 2, 3 и 6) не учтены. Приведенные уравнения выведены в первую очередь для облегчения оценки эффективности модификаторов в реальных технологических условиях.

В ы в о ы

1. Исследовано влияние добавок модификаторов к карбамидоформальдегидному связующему для снижения содержания свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах.

2. Эффективность модификатора обратно пропорциональна его количеству и зависит от свойств модифицируемой карбамидоформальдегидной смолы.

3. Выведены математические модели для описания изменения содержания свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах в зависимости от применяемого модификатора и качества карбамидоформальдегидной смолы.

4. Показано значение равновесных процессов на содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах.

Л и т е р а т у р а

1. В а р е с Т.К., С т а р к о п ф Ю.-А.А. Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщ. IV. Влияние добавок карбамида и алкилрезорцинов на свойства древесно-стружечных плит // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988. № 677. С. 78-86.

Alkuülresortsiooni lisandite mõju vaba formaldehüüdi sisaldusele puitlaastplaatides V

Kokkuvõte

Artiklis on uuritud lisandite mõju karbamiidformaldehydvaikude baasil valmistatavate puitlaastplaatide vaba formaldehüüdi sisaldusele. Esitatakse matemaatilised mudelid lisandite mõju kirjeldamiseks sõltuvalt kasutatud lisandi tüübist ja karbamiidformaldehydvaigu kvaliteedist. Leitakse, et lisandite efektiivsus on pöördvõrdeline nende kogusega. Näidatakse tasakaaluprotsesside tähtsust vaba formaldehüüdi sisaldusele puitlaastplaatides.

T. Vares, J.-A. Starkopf

Free Formaldehyde in Particle Boards V
Decreasing Effect of Alkylresorcinols

Abstract

Various amounts of alkylresorcinols and urea were added to the urea-formaldehyde binder to decrease the free formaldehyde level in particle boards. Mathematical formulas used to describe the effect of modifier take into account the type of modifier and the quality of binder. The efficiency of the modifier is inversely proportional to its amount and depends on the properties of the binder. The relevance of equilibrium processes on the free formaldehyde content in particle boards is shown.

А.В. Силлайэ, Т.К. Капе

СВОБОДНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД В ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сообщение У1

Сравнительная эффективность модификаторов связующего при производстве древесно-стружечных плит

Для понижения содержания свободного формальдегида (СФА) до настоящего времени предлагаются разные модификаторы карбаминоформальдегидных смол (КФС) при производстве древесно-стружечных плит (ДСтП). Из существующих способов можно выделить два направления – применение карбамида и применение соединений фенольного ряда. Определенное влияние имеет способ введения модификатора. Для выявления влияния модификатора на токсичность, а также на физико-механические показатели ДСтП были проведены промышленные опыты на технологической линии Пюссиского комбината древесных плит (ПКДП).

Экспериментальная часть. Промышленные выработки ДСтП на промышленной линии проводились согласно ранее утвержденному плану. В течение опыта (2 суток) применялась КФС марки КФМГ-0,15 с однонедельной выдержкой на складке. Содержание сухого остатка – 66,7 %. Применяемые дистиллированные алкилрезорцины, фракция "Алкирез", имели покомпонентный состав^{х)} в %:

резорцин	0,8
2-метилрезорцин	1,5

х) ГХ-анализ алкилрезорцинов проведен ст. инженером Х. Раудсепп.

5-метилрезорцин	51,5
2,5-диметилрезорцин	20,3
5-этилрезорцин	3,0
4,5-диметилрезорцин	10,2
2-этил-5-метилрезорцин	
2-метил-5-этилрезорцин	5,5
2,4,5-триметилрезорцин	4,0
остальные	3,2
Итого	100

Алкирез вводился в связующий состав в 70%-ном водном растворе.

Параметры технологического процесса изготовления ДСтП выдерживались по возможности на одинаковом уровне в течение всего опыта:

температура теплоносителя пресса, °С	180
цикл работы линии, минут	8
расход смолы, кг/м ³ нат.	130-132
по сухому ост. кг/м ³	87-88
влажность стружки после сушки, %	3,4-4,9
осмоленность стружки, %	
среднего слоя	11,5
наружного слоя	13,5

Данные о рецептуре связующего по этапам I до 6 приведены в табл. I. В каждый этап опыта был снят с линии лист ДСтП для проведения лабораторных исследований по определению содержания СФА, а также физико-механических показателей. Исследование образцов проводилось параллельно в лабораториях ТПИ и ПКЦП.

Результаты и обсуждения. Качество ДСтП оценивалось по ГОСТовским показателям: плотность плиты, разбухание, содержание формальдегида, прочность на статический изгиб и прочность на растяжение перпендикулярно пласти плиты. Данные о физических свойствах ДСтП представлены в табл. 2.

Содержание СФА в плите имеет самое низкое значение при применении модификатора на базе карбамида и алкиреза и достигает уровня Е1. Карбамид (6,6 % к сух. остатку КФС),

Т а б л и ц а I

Рецептура связующего по этапам промышленного опыта

Рецептура связующего	I		2		3		4		5		6	
	кг	% к сух. ост.	кг	% к сух. ост.	кг	% к сух. ост.	кг	% к сух. ост.	кг	% к сух. ост.	кг	% к сух. ост.
<u>Наружного слоя</u>												
смола	270	100	270	100	270	100	270	100	270	100	270	100
вода	25	13,4	25	13,4	25	13,4	25	13,4	25	13,4	25	13,4
25% аммиачн. вода	2	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20% хлор. аммоний	-	-	18	2,0	6	0,7	9	1,0	9	1,0	6	0,7
20% карбамид	59	6,6	59	6,6	59	6,6	-	-	-	-	-	-
карбамид сухой	-	-	-	-	-	-	-	-	8	4,3	-	-
70% алкирез	-	-	12	4,7	-	-	12	4,7	12	4,7	12	4,7
<u>Среднего слоя</u>												
смола	300	100	300	100	300	100	300	100	300	100	300	100
20% хлор. аммоний	25	2,5	45	4,5	45	4,5	45	4,5	30	3,0	30	3,0
20% карбамид	66	6,6	66	6,6	66	6,6	-	-	-	-	-	-
карбамид сухой	-	-	-	-	-	-	-	-	8	4,0	-	-
70% алкирез	-	-	12,5	4,4	12,5	4,4	12,5	4,4	12,5	4,4	18	6,3

нанесенный на сырую стружку до сушки, имеет примерно такое же влияние как и 4,4 % добавка алкиреза в состав связующего.

Плотность ДСтП не выдерживалась в ходе опыта на регламентированном уровне (700-750 кг/м³) и имела тенденцию понижения. Надо отметить, что разноплотность ДСтП не увеличивалась с введением алкиреза, хотя формирующая машина и другие узлы технологической линии в течение всего опыта чистку не проходили.

Разбухание ДСтП после 24-часовой выдержки в воде наибольшее при одновременном применении карбамида и алкиреза. Самое низкое разбухание обеспечивается добавлением алкиреза.

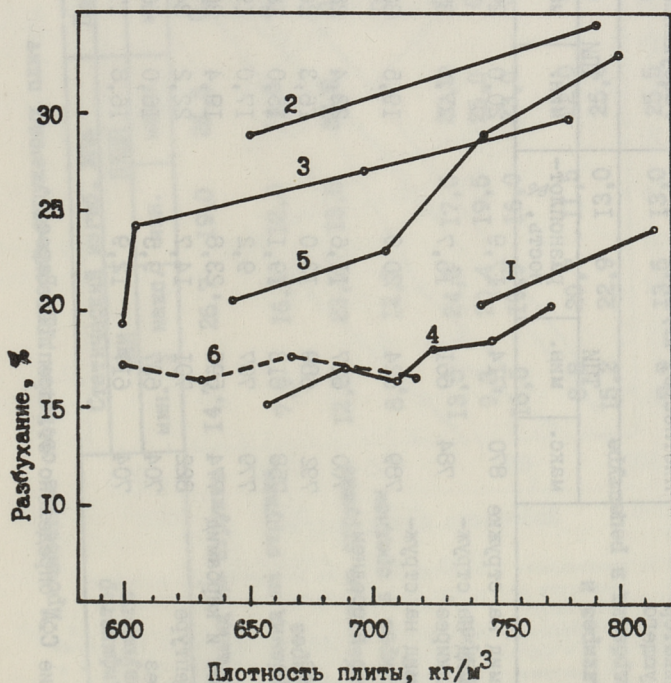


Рис. 1. Зависимость разбухания древесно-стружечной плиты от плотности при разных композициях модификатора связующего:
 1 - карбамид на стружке; 2 - алкирез, карбамид на стружке; 3 - алкирез в среднем слое, карбамид на стружке; 4 - алкирез; 5 - алкирез и карбамид в рецептуре, 6 - алкирез.

Физические свойства древесно-стружечных плит

№ этапа	Модификатор связующего	Плотность, кг/м ³		Разбухание, %				Содержание формальдегида, мг/100 г	
		ТПИ		ТПИ		ПКСД макс	ТПИХ)		
		макс.	мин.	мин.	макс.		Ск	Ск	
1	Карбамид на стружке	870	714	17,9	20,0	27,0	17,1	14,8	7,3
2	Карбамид на стружке, алкирез	784	661	15,7	27,6	37,8	28,1	8,2	2,9
3	Карбамид на стружке, алкирез в среднем слое	789	624	20,9	19,5	30,3	28,0	10,0	5,4
4	Алкирез	700	617	11,6	22,4	28,4	27,8	9,5	3,1
		792	689	13,0	16,3	20,8	27,8	11,2	8,1
5	Алкирез и карбамид в рецептуре	758	613	19,1	15,0	18,9	10,8	12,2	8,5
		779	707	9,2	17,0	19,2	26,0	10,3	8,0
6	Алкирез	774	590	23,8	19,4	30,2	23,3	12,1	6,5
		822	701	14,7	22,2	34,8	23,3	7,8	4,0
6	Алкирез	704	637	9,5	16,0	16,6	17,9	12,6	8,8
		704	617	12,9	16,8	17,9	17,9	14,1	10,8

х) Содержание СФА определено ст. преп. Т. Варес

Т а б л и ц а 3

Прочностные свойства древесно-стружечных плит

№ этапа	Модификатор связующего	Статический изгиб, МПа				Перпендикулярное растяжение, МПа			
		ТПИ		ПКДП		ТПИ		ПКДП	
		мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.
1	Карбамид на стружке	14,7	26,7	19,0	26,5	0,37	0,57	0,37	0,44
2	Карбамид на стружке, алкирез	7,9	16,6	12,0	14,5	0,20	0,38	0,18	0,25
3	Карбамид на стружке алкирез в среднем слое	12,3	23,5	13,5	27,0	0,18	0,33	0,33	0,56
4	Алкирез	8,4	12,3			0,10	0,15		
		13,5	24,3	17,0	20,5	0,31	0,42	0,25	0,47
		9,3	20,4	19,5	25,0	0,29	0,44	0,35	0,52
		16,5	19,9	16,0	23,0	0,41	0,50	0,37	0,44
5	Алкирез и карбамид в рецептуре	8,8	20,7	11,5	22,0	0,13	0,24	0,17	0,36
		15,2	22,9	13,0	25,5	0,29	0,45	0,11	0,32
6	Алкирез	9,9	13,5	13,0	25,5	0,23	0,40	0,31	0,42
		9,1	14,0	11,5	25,0	0,19	0,34	0,21	0,34

Зависимость разбухания ДСтП от плотности плиты характеризуется кривыми рис. 1. Выясняется, что двухкомпонентный модификатор алкирез-карбамид дает более низкое разбухание, чем алкирез с карбамидом на сырой стружке.

Прочностные свойства ДСтП характеризуются данными табл. 3. Приведенные минимальные и максимальные значения показателей прочности по статическому изгибу и по растяжению перпендикулярно пласти плиты имеют весьма значительную разницу во всех этапах опыта. Причиной этого является раз-

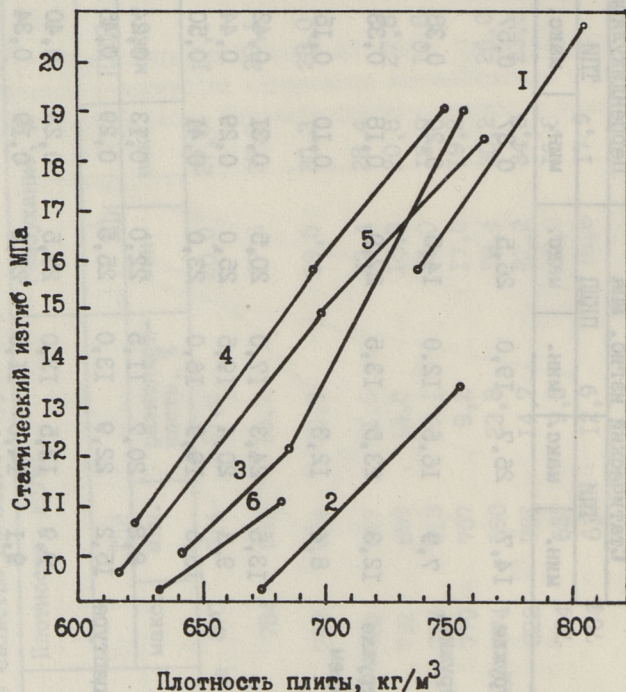


Рис. 2. Зависимость прочности ДСтП по статическому изгибу от плотности плиты при разных композициях модификатора связующего.

1 - карбамид на стружке; 2 - алкирез, карбамид на стружке; 3 - алкирез в среднем слое, карбамид на стружке; 4 и 6 - алкирез; 5 - алкирез и карбамид в рецептуре.

ноплотность ДСтП, вызванная некачественной работой оборудования по формированию ковра. Прочность ДСтП при разных модификаторах в зависимости от плотности плиты характеризу-

ются кривыми на рис. 2 и 3. С точки зрения прочности плиты наилучшие результаты дает модифицирование связующего алкиррезом. Самые низкие показатели прочности плиты получились при нанесении карбамида на сырую стружку с добавлением алкирреза в связующий состав. Сравнимые показатели физико-механических свойств ДСтП при плотности 730 кг/м^3 даны в табл. 4.

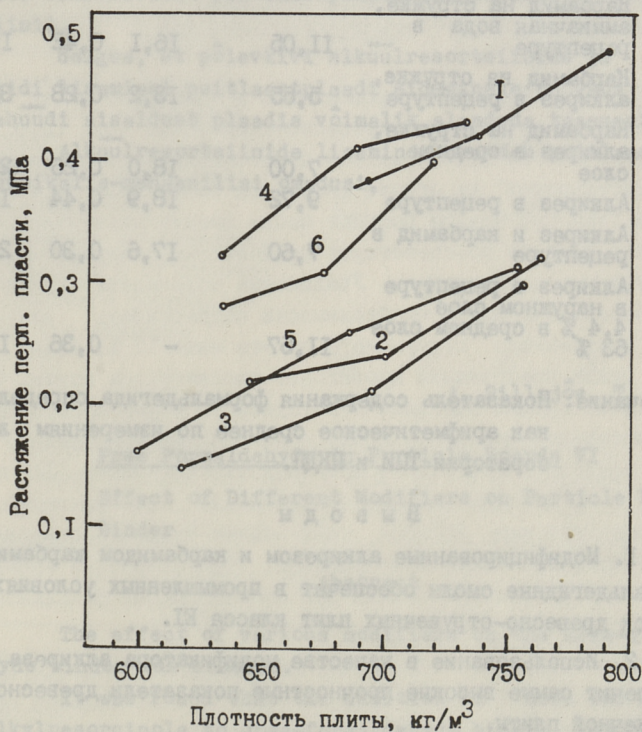


Рис. 3. Зависимость прочности ДСтП по растяжению перпендикулярно пласти от плотности плиты при разных композициях модификатора.

1 — карбамид на стружке; 2 — алкиррез, карбамид на стружке; 3 — алкиррез в среднем слое, карбамид на стружке; 4 и 6 — алкиррез; 5 — алкиррез и карбамид в рецептуре.

Т а б л и ц а 4
Среднестатистические показатели ДСП при
плотности 730 кг/м³ в зависимости от модификатора

№ этапа	Модификатор	Содержание формальдегида мг/100 г	Прочность, МПа		Разбу- хание, %
			при изги- бе	при растя- жении	
1	Карбамид на стружке, аммиачная вода в рецептуре	11,05	16,1	0,42	19,5
2	Карбамид на стружке, алкирез в рецептуре	5,55	13,2	0,28	32,0
3	Карбамид на стружке, алкирез в среднем слое	7,00	18,0	0,26	28,0
4	Алкирез в рецептуре	9,72	18,9	0,44	18,0
5	Алкирез и карбамид в рецептуре	7,60	17,6	0,30	26,0
6	Алкирез в рецептуре в наружном слое 4,4% в среднем слое 63%	11,57	-	0,36	17,0

Примечание: Показатель содержания формальдегида определен как арифметическое среднее по измерениям лаборатории ТПИ и ПКДП.

В ы в о д ы

1. Модифицированные алкирезом и карбамидом карбамидо-формальдегидные смолы обеспечат в промышленных условиях выпуск древесно-стружечных плит класса Е1.

2. Использование в качестве модификатора алкиреза обеспечит самые высокие прочностные показатели древесно-стружечной плиты.

3. Использование алкиреза дает самый низкий показатель по разбуханию древесно-стружечной плиты.

4. Считать целесообразным реконструкцию формирующей машины для уменьшения разноплотности плиты.

Vaba formaldehüd puit-polümeersetes materjalides VI

Puitlaastplaadi sideaine modifikaatorite võrdlev efektiivsus

Kokkuvõte

Uuriti karbamiid-formaldehüdvaikude eri modifikaatorite efektiivsust puitlaastplaadi valmistamisel tööstuslikul liinil.

Selgus, et põlevkivi alkuülresortsiiinide ja karbamiidi lisamisel puitlaastplaadi sideainele on vaba formaldehüüdi sisaldust plaadis võimalik alandada tasemeni E 1.

Alkuülresortsiiinide lisamine parandab puitlaastplaadi füüsikalisi-mehaanilisi omadusi.

A. Sillajõe, T. Kaps

Free Formaldehyde in Particle Boards VI

Effect of Different Modifiers on Particle Board Binder

Abstract

The effect of various modifiers on the urea-formaldehyde binder was studied.

It was found that the addition of urea and shale-oil alkylresorcinols to urea-formaldehyde binder secure the decrease of the free formaldehyde content in particle boards to meet the requirements E 1.

The addition of alkylresorcinols improves the physico-mechanical properties of particle boards.

УДК 674.815:678.632

К.Ю. Сиймер, И.М. Ласн, А.В. Петерсон,
Л.В. БолховитинаДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Промышленные опыты проведенные в 1985–1986 годах по изготовлению и испытанию древесно-стружечных плит (ДСтП) на Пярнуском экспериментальном домостроительном комбинате РО "Эстсельстрой" на основе фенольной смолы СФЖ-3014 показали, что при низком расходе смолы физико-механические свойства плит не соответствуют требованиям, предъявляемым нормативными документами. Увеличение количества связующего невозможно из-за необходимости поддерживать влажность осмоленного стружечного пакета ниже 12 %, иначе в конце цикла прессования происходит расслаивание плиты. С этой точки зрения возникла необходимость в разработке модифицированной фенольной смолы с повышенным содержанием сухих веществ. Наши ранние производственные опыты [1] показали, что добавление к фенольной смоле алкилрезорцинового модификатора ДФК-23А увеличивает скорость отверждения связующего. Можно предположить, что ускоряющий эффект выражается в большей степени при использовании фенольной смолы повышенной концентрации.

В ПО "Сланцехим" была разработана фенолформальдегидная смола СФЖ-3014 М (ТУ 38.309.106-87), отличающаяся от СФЖ-3014 большим содержанием сухого остатка (не ниже 55 % на приборе для ускоренного определения), достигнутым вакуумированием на второй стадии синтеза смолы при температуре 60–70 °С и остаточном давлении 0,8–0,9 атм.

В таблице I приведены основные физико-химические свойства разных партий фенолформальдегидных смол СФЖ-3014 М, изготовленные в 1988 году. Алкилрезорциновый модификатор ДФК-23А (в количестве 1,2 тонны) изготовлен в экспериментальном цехе Раплаского МСО.

Т а б л и ц а I
Физико-химические свойства разных партий фенол-
формальдегидных смол и модификатора ДФК-23А

Показатели	Смола СФЖ-3014	Смолы СФЖ-3014 М			Смола ДФК-23А
		I	II	III	
Плотность, г/см ³	1,211	1,237	1,217	1,221	1,139
Водородный показатель (рН среды)	11,7	11,5	11,2	11,3	9,3
Сухой остаток при 120 °С, %	47,1	56,6	50,0	51,0	50,8
Вязкость, с (ВЗ-4)	40,0	73,2	91,2	51,2	36,0
Содержание щелочи, %	7,0	7,0	6,9	6,8	2,9
Содержание свободного фенола, %	0	0,03	0,10	0,10	1,6
Содержание свободного формальдегида, %	0,1	0,28	0,20	0,34	0
Содержание метиленовых мостиков в % от прореа- гировавшего формальде- гида (по спектрам ЯМР ¹ H)	39	32	38	30	100

Т а б л и ц а 2

Продолжительность желатинизации связующего на
основе смолы СФЖ 3014 М при 100 °С в пробирке

Модификатор	Количе- ство мас.ч. на 100 мас.ч. смолы	Время, мин		
		СФЖ-3014 М	СФЖ-3014 М	СФЖ-3014М
		I	II	III
Без модификатора		28,5	26,5	37,0
50%-ный K ₂ CO ₃	8	10,0	9,0	12,5
ДФК-23А	10	14,5	13,0	25,5
50%-ный K ₂ CO ₃ } ДФК-23А }	8 10	7,0	6,0	9,5

Как видно из таблицы, смолы СФЖ-3014 М характеризуются, по сравнению с серийной смолой СФЖ-3014, значительно повышенной вязкостью, а также увеличенным содержанием свободного формальдегида. Установлено, что последний показатель практически не влияет на содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Содержание метиленовых мо-

стиков в исходных смолах определялось по спектрам ЯМР ^1H интегрированием сигналов от протонов связанного формальдегида. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр для смолы СФЖ-3014 М1. Следует отметить, что регламентирование содержания метиленовых мостиков, характеризующих степень поликонденсации смолы, было бы обоснованным для обеспечения более воспроизводимых физико-механических показателей ДСтП. Содержание метиленовых мостиков колеблется для разных партий СФЖ-3014 М от 30 до 38 % (табл. I).

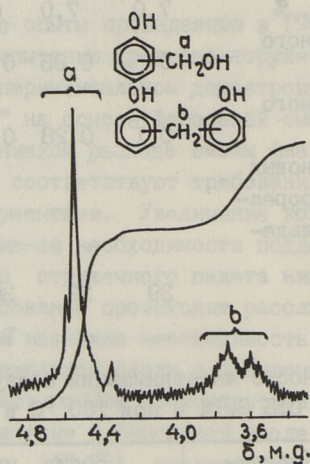


Рис. 1. Характерная часть спектра ЯМР ^1H смолы СФЖ-3014 М в растворе дейтерированного диметилсульфоксида (спектрометр TESLA BS-567 100 МГц внутренний стандарт гексаметилдисилоксан).

Нестабильность содержания сухого остатка и степени поликонденсации смолы оказывает влияние на продолжительность желатинизации связующего. В таблице 2 приведены лабораторные данные времени желатинизации связующего при 100 °С.

Далее приводим результаты промышленного изготовления ДСтП на основе фенольной смолы СФЖ-3014 М1, в которой содержание сухого остатка оказалось наивысшим (табл. I).

Плиты изготовлялись в соответствии с действующим на предприятии технологическим регламентом по производству

трехслойных ДСтП для домостроения - плотностью 750 кг/м³, форматом 9,6 х 2,7 м, толщиной 17 мм при температуре плит пресса 200 °С. Для установления возможности повышения производительности пресса плиты изготовляли при последовательном уменьшении продолжительности прессования.

В качестве базового варианта (I серия) были изготовлены плиты на связующем с поташем как ускорителем отверждения во внутреннем и в наружных слоях по технологической инструкции.

Модификатор вводили в смолу в процессе приготовления связующего для внутреннего слоя плит (II серия) или для обоих слоев (III серия).

Т а б л и ц а 3

Использованные рецептуры и расход связующего при изготовлении древесно-стружечных плит

№ серии	Слой	Рецептура связующего, мас.ч.			Расход сухих компонентов связующего на сухую стружку, %			Общий расход сухой смолы на сухую стружку, %
		СФЖ-3014М	K ₂ CO ₃ 50%-ный	ДФК-23А	СФЖ-3014М	K ₂ CO ₃	ДФК-23А	
I	Наружный	100	4,4	-	7,1	0,28	-	10,6
	Внутренний	100	7,6	-	12,7	0,84	-	
II	Наружный	100	4,4	-	7,1	0,28	-	10,6
	Внутренний	100	7,6	11,4	11,4	0,76	1,19	
III	Наружный	100	4,4	6,5	6,7	0,26	0,40	10,6
	Внутренний	100	7,6	11,4	11,4	0,76	1,19	

В таблице 3 даны использованные рецептуры и расход связующего в проведенных сериях опытов. Расход суммарной (СФЖ-3014 М + ДФК-23А) сухой смолы в % на сухую стружку одинаков при всех вариантах.

Испытания ДСтП проводились в заводской лаборатории. Определялась прочность сухих образцов плит и после кипячения в течение 2 часов. Результаты испытаний представлены в таблице 4 (\bar{x} - среднее значение предела прочности, \bar{s} - среднее квадратическое отклонение, x^H - нормативный показатель, определяемый по формуле $x^H = \bar{x} - K_s$, где K - контрольный норматив). Физико-механические показатели конструкционных плит марки PE-F1 должны соответствовать следующим

Физико-механические показатели древесно-стружечных плит, изготовленных на основе модифицированного фенольного связующего

№ серии	Продолжительность прессования с/мм	Плотность кг/м ³	Предел прочности, МПа, при статическом изгибе										растяжении перпендикулярно пласти		Набухание, %		Водопоглощение за 24 ч, %	
			сухих					после кипячения					\bar{x}	s	x	s		после 2-час. кипячения, %
			\bar{x}	s	x	\bar{x}	s	x	\bar{x}	s	x	II						
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
I	22,5	733	26,4	3,49	22,5	8,3	1,13	7,0	0,55	0,14	0,40	17,6	24,0	70,3				
	20,4	739	26,5	3,54	22,5	8,9	1,64	7,1	0,57	0,15	0,40	18,2	24,0	68,5				
	17,9	722	25,1	3,07	21,7	7,8	0,77	6,9	0,58	0,17	0,39	20,0	27,5	74,0				
	17,4	708	24,8	2,60	21,9	7,9	1,35	6,4	0,55	0,18	0,35	19,5	27,5	74,6				
	16,8	726	24,3	4,11	19,7	7,1	1,39	5,5	0,49	0,16	0,31	19,2	27,5	73,2				
	16,4	730	24,2	4,53	19,1	7,1	1,29	5,6	0,46	0,21	0,22	22,5	28,5	74,3				
	15,8	726	24,0	4,20	19,3	6,5	1,82	4,5	0,45	0,22	0,20	23,0	29,6	75,9				
II	17,6	752	23,8	3,30	20,1	6,4	0,61	5,7	0,46	0,07	0,38	21,8						
	16,7	752	24,2	2,72	21,2	6,6	1,18	5,3	0,44	0,06	0,38	22,5						
	16,0	752	24,6	2,90	21,4	7,0	0,92	6,0	0,45	0,09	0,35	22,4						
	15,6	751	26,1	2,97	22,8	7,8	1,10	6,6	0,52	0,11	0,40	20,1						
	15,0	752	25,7	3,30	22,0	8,0	1,13	6,7	0,47	0,08	0,38	19,8						
	14,6	742	23,2	1,80	21,2	6,3	1,00	5,2	0,42	0,05	0,36	22,7						

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	13,6	735	24,2	2,90	21,0	7,2	0,92	6,2	0,45	0,05	0,39	20,7		
	12,9	746	24,1	2,30	21,5	6,8	1,15	5,6	0,50	0,09	0,40	20,8		
III	17,6	746	24,5	2,80	21,4	7,0	0,72	6,2	0,44	0,06	0,38	20,9		
	16,7	756	25,4	3,32	21,7	7,3	0,89	6,3	0,45	0,04	0,40	21,3		
	16,0	749	24,7	3,40	20,9	7,5	1,07	6,3	0,47	0,08	0,38	21,1		
	15,6	756	25,3	3,30	21,6	7,2	0,87	6,2	0,48	0,06	0,41	20,9		
	15,0	749	24,3	3,40	20,5	6,8	0,66	6,1	0,44	0,08	0,35	20,9		
	14,2	754	25,5	2,90	22,3	6,7	0,70	5,9	0,43	0,60	0,36	21,7		
	13,6	743	23,5	1,90	21,4	7,0	0,52	6,4	0,45	0,10	0,34	21,5		
	12,9	745	23,9	2,70	20,9	7,3	1,00	6,2	0,39	0,05	0,34	20,8		

требованиям [2]: предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты не менее 0,35 МПа, предел прочности при изгибе для толщин 15–19 мм для сухих образцов не менее 20 МПа и после 2-часового кипячения в воде для толщин 15–19 мм не менее 6 МПа.

Из таблицы 4 следует, что при базовом варианте, где единственным ускорителем отверждения являлся 50%-ный раствор карбоната калия, нормативные величины достигаются при продолжительности прессования 17,4 с/мм. При дальнейшем увеличении скорости прессования предел прочности как для сухих образцов, так и после кипячения не соответствует норме. В то же время, в случае применения алкилрезорцинового модификатора во внутренних и в наружных, а также только во внутренних слоях плиты можно уменьшить продолжительность прессования до 14,2 с/мм. Следует отметить, что в некоторых партиях плит имеется разбросанность показателей химико-механических свойств, так как трудно достичь строго совпадающих условий проведения сравнительных испытаний.

Оценка токсичности плит на перфораторе показала, что по содержанию свободного формальдегида плиты соответствуют классу Е1.

На основании испытаний можно рекомендовать использование в качестве связующего во внутренних слоях ДСтП модифицированную смолой ДФК-23А фенолформальдегидную смолу СФЖ-3014 М. По сравнению с фенолрезорциновой смолой ФРФ-50, примененной вместе с раствором углекислого натрия [3], алкилрезорциновая смола ДФК-23А дает возможность применять более высокие скорости прессования. Использование смолы СФЖ-3014 М с повышенным содержанием сухих веществ по сравнению со смолой СФЖ-3014, положительно влияет на прочностные показатели и водостойкость изготовленных ДСтП, а в сочетании с ДФК-23А ведет к увеличению производительности процесса прессования на 15–20 %. Это может дать значительный экономический эффект, несмотря даже на высокую себестоимость ДФК-23А.

Л и т е р а т у р а

1. С и й м е р К.Ю., С т а р к о п ф Ю.-А.А., Л а с н И.М., П е т е р с о н А.В. Производственный опыт изготовления древесно-стружечных плит на основе высокореактивного

фенольного связующего // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та.
1987. № 646. С. 82-91.

2. Плиты древесно-стружечные строительные. Технические условия ТУ 223 ЭССР 97-87.

3. Куликов В.А., Чубов А.Б., Каратаев С.Г., Ермолаев Б.В., Ласн И.М., Петерсон А.В. Древесно-стружечные плиты на модифицированном фенолформальдегидном связующем // Деревообаб. пром.
1988. № 12.

K. Siimer, I. Lasn, A. Peterson, L. Bolhovitina

Puitlaastplaadid modifitseeritud fenoolse sideaine baasil

Kokkuvõte

Tootmiskoondises "Põlevkivikeemia" on välja töötatud uus fenoolformaldehüüdvaik SFŽ-30I4M, mis erineb margist SFŽ-30I4 suurema kuivainesisalduse poolest (üle 55%). Artiklis on toodud mitme erineva vaigupartii füüsikaliskemiline analüüs. EKE Pärnu EEK-s viidi läbi tööstuslikud katsetused puitlaastplaatide saamiseks fenoolvaigu SFŽ-30I4M ja alkuülresortsiinmodifikaatori DFK-23A baasil. Kõrgem kuivainesisaldus vaigus SFŽ-30I4M võimaldab suurendada kuiva sideaine kulu kuiva laastu kohta 2 % võrra ja sellega tõsta puitlaastplaatide tugevusnäitajaid. Modifikaatori DFK-23A kasutamine nii sise- kui ka väliskihtides, samuti ainult sisekihis vähendab kuumpressimise aega ca 3 s/mm plaadi kohta.

K. Siimer, I. Lasn, A. Peterson, L. Bolkhovitina

Particle Boards with Modified Phenolic Binder

Abstract

A new type of phenol-formaldehyde resin SFG-3014M with higher dry solids content (over 55 % compared to SFG-3014) has been developed and is produced now in Kohtla-Järve oil-shale company. Physico-chemical characteristics of several batches of the SFG-3014M resin is presented. Particle boards with SFG-3014M binder and alkylresorcinol modifier DFK-23A have been manufactured under industrial conditions. Higher content of dry solids in SFG-3014M in comparison with the SFG-3014 resin allowed the 2 % increase in the binder consumption with respect to the amount of dry chips. Mechanical testing showed the enhanced strength of the boards obtained. The use of modifier DFK-23A, whether both in middle and surface layer, or only in middle layer of the board, allowed to shorten the hot pressing time for about 3 sec/mm board thickness.

Литература

1. Сиймер К.В., Старков В.-А., Ласн И.М., Петерсон А.Е. Производственный опыт изготовления древесно-стружечных плит на основе высокореактивного

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ

Сообщение I

Влияние состава связующего на свойства древесно-стружечных плит

Экстрактивные вещества древесной коры содержат 50–80 % таннинов, которые способны конденсироваться с формальдегидом с образованием клеящих смол. Разработка таннинформальдегидных (ТФ) связующих для древесных материалов началась в 50-ые годы и получила практическое значение в 70-ые годы в связи с повышением дефицитности и удорожанием синтетических смол, вырабатываемых из нефтяных продуктов. В настоящее время производятся и используются клеящие смолы из таннинов в Южной Африке, Австралии, Бразилии, Индии, Финляндии и некоторых других странах [1].

Наибольшее значение имеют экстракты коры разных видов акаций и древесины кебрачо. Экстракты коры хвойных пород менее пригодны для получения клеящих смол. Практическое применение нашли экстракты коры южных сосен (*Pinus radiata*, *Pinus brutia*).

ТФ смолы имеют повышенную скорость отверждения по сравнению с фенолформальдегидными (ФФ) смолами и в некоторых случаях меньшую стоимость. Но в то же время они обладают целым рядом недостатков, особенно выраженных при использовании экстрактов коры северных хвойных пород (*Pinus sylvestris*, *Picea abies*) [2]. ТФ смолы дают клеевое соединение меньшей прочности и водостойкости по сравнению с ФФ смолами. Их водные растворы имеют высокую вязкость и малую жизнеспособность, что затрудняет их применение.

Худшие свойства клеевого соединения связаны с содержанием в экстрактах веществ, не участвующих в реакции по-

ликонденсации, а также со строением полифенольных молекул, не обеспечивающих достаточной степени структурирования в процессе отверждения. Свойства клеевого соединения значительно улучшаются при модифицировании ТФ смол фенол- и карбамидоформальдегидными и изоцианатными смолами, длинные молекулы которых способны образовывать дополнительные поперечные связи между молекулами полифенолов.

Высокая вязкость объясняется содержанием в растворах больших и малоподвижных молекул полифенолов и полисахаридов, а также образованием водородной связи между молекулами. Для снижения вязкости используются щелочной и кислотный гидролиз полисахаридов, сульфитирование экстрактов с целью разрыва эфирных колец флавоноидов и разрушение водородных связей простыми ароматическими соединениями (фенол).

Наиболее подходящей для производства древесно-стружечных плит (ДСтП) является ТФ смола, полученная из экстракта коры акации. Проведение кислотно-щелочного гидролиза полисахаридов экстракта позволяет использовать немодифицированную смолу для производства атмосферостойких ДСтП [3]. В качестве отвердителя используется параформ, обеспечивающий повышенную жизнеспособность связующего. По сравнению с ФФ смолами, продолжительность прессования плит можно сократить в 2 раза, если снизить влажность осмоленной стружки конвективной сушкой или путем дозирования части экстракта в виде порошка. Уменьшение продолжительности прессования или улучшение свойств ДСтП при пониженных температурах прессования достигается также использованием в качестве катализатора ионов двухвалентных металлов [4]. Хорошие результаты дает модифицирование ТФ смолы карбамидоформальдегидными (КФ) смолами низкой степени конденсации [5].

Получение жидких поликонденсатов из экстрактов коры большинства хвойных пород практически невозможно ввиду очень высокой реакционной способности хвойных полифенолов, содержащих активные единицы флороглюцинового типа. Их скорость реакции в 20 раз выше чем у резорциновых активных групп коры южных лиственных пород [6].

При производстве ДСтП со связующим из экстракта коры южной сосны используются меламинаформальдегидные или ФФ модификаторы. Растворы экстракта и модификатора распыляют в стружку отдельно, а требуемый для отверждения параформ вводят вместе с модификатором, что исключает преждевременную желатинизацию связующего [2].

Высокое качество ДСтП достигается модифицированием ТФ смол изоцианатами, которые реагируют не только с полифенолами, но и углеводными компонентами экстрактов [7].

О практическом применении связующих из экстрактов коры северных хвойных пород (*Pinus sylvestris*, *Picea abies*, *Picea excelsa*) имеется мало сведений. Финскими исследователями показана возможность применения экстракта еловой коры (*Picea abies*) при изготовлении фанеры [8].

В данной работе исследовалась возможность использования экстрактов коры местных хвойных пород (*Picea excelsa*, *Pinus sylvestris*) в составе связующего для ДСтП.

Экспериментальная часть

В лабораторных условиях были изготовлены однослойные ДСтП толщиной 13 мм и плотностью 700–730 кг/м³. Экстракты коры ели и сосны были получены экстрагированием 1,0%-ным раствором NaOH при соотношении кора : экстрагент 1 : 10 и высушены методом распыления [9]. Из синтетических смол использовали СФЖ-3014 и КФ – МТ. Суммарное количество использованного связующего (по сухому веществу) составляло во всех случаях 11 % от абсолютно сухой стружки.

Осмоление стружки осуществлялось в горизонтальном лопастном смесителе в течение 6 минут при скорости вращения ротора 25 об/мин. Экстракты коры были введены в осмоленную КФ или ФФ смолой стружку в виде порошка, поскольку их водные растворы имеют даже при низких концентрациях очень высокую вязкость, которую не удалось снизить рекомендованными в литературе методами гидролиза и сульфитирования. С карбамидной смолой использовали также предварительно нейтрализованный соляной кислотой экстракт, который смешивали со смолой в быстроходной мешалке.

Концентрацию ФФ смолы выбрали с учетом постоянства влажности осмоленной стружки при разных соотношениях жид-

кой смолы и сухого экстракта. В случае использования только экстракта стружка была предварительно увлажнена соответствующим количеством воды.

Прессование ДСтП размерами 250x250 мм проводилось в гидравлическом прессе с электрообогревом при температуре 200 °С и давлении 1,5 МПа. Продолжительность прессования при использовании КФ смолы составляла 3 мин и с ФФ смолой 6 мин.

Результаты и обсуждение

В таблице I приведены результаты испытания ДСтП, изготовленных со смолой КФ - МТ с добавкой экстракта еловой коры.

Т а б л и ц а I

Свойства ДСтП, изготовленных со смолой КФ-МТ с добавкой экстракта еловой коры

Состав связующего, %		Свойства ДСтП				
Смолы	Экстракта	Предел прочности, МПа	Разбу- хание, %	Водопо- глоще- ние, %	стат. изгиб	растяжение
100		19,9	0,68	21,5	73,7	
90	10	17,2	0,35	37,9	95,4	
90	10 (нейтр.)	17,9	0,48	30,8	83,6	

Полученные результаты показывают, что даже малые добавки экстракта коры значительно ухудшают физико-механические свойства плит и это связано не только с высокой щелочностью экстракта. При использовании нейтрализованного экстракта, отрицательно могла повлиять на результаты неоднородность полученной клеевой смеси, так как экстракт плохо смешивается со смолой.

Более целесообразно использовать щелочные экстракты коры совместно с ФФ смолами, о чем свидетельствуют ниже-приведенные результаты.

Данные таблицы 2 характеризуют влияние количества параформа на физико-механические свойства плит при составе связующего: 60 % СФЖ-3014 и 40 % экстракта еловой коры.

Т а б л и ц а 2

Влияние количества параформа на физико-механические свойства ДСтП

Состав связующего, %		Количество параформа, % от экстракта	Свойства ДСтП			
Смолы	Экстракта		Предел прочности		Разбухание, %	Водопоглощение, %
		стат. изгиб	растяжение			
60	40		18,8	0,40	43,9	94,2
60	40	10	19,4	0,42	31,2	81,5
60	40	20	21,5	0,45	29,6	80,1
60	40	40	21,6	0,46	28,9	77,1

По данным таблицы 2 видно, что параформ влияет положительно на свойства ДСтП, увеличивая степень структурирования отвержденного связующего. Оптимальным является расход параформа 20 % от количества экстракта, что было взято в основу во всех последующих опытах.

На рис. 1 и 2 и в таблицах 3 и 4 представлены результаты испытания ДСтП, полученных при разных соотношениях смолы СФЖ-3014 и экстрактов коры с использованием в качестве отвердителя параформа и без него.

Т а б л и ц а 3

Свойства ДСтП, изготовленных со смолой СФЖ-3014 и экстрактом еловой коры

Состав связующего, %		Количество параформа, % от экстракта	Свойства ДСтП			
Смолы	Экстракта		Предел прочности, МПа		Разбухание, %	Водопоглощение, %
			стат. изгиб	растяжение		
100			19,2	0,46	22,0	71,1
80	20		21,0	0,46	27,6	77,3
80	20	20	22,8	0,52	22,8	73,1
60	40		18,8	0,40	39,4	90,6
60	40	20	21,5	0,45	29,6	80,1
40	60		17,8	0,35	60,6	126,1
40	60	20	19,3	0,38	38,6	86,1
20	80		15,0	0,27	77,0	142,5
20	80	20	18,0	0,35	69,3	94,3
	100		9,2	0,06	разрушились	
	100	20	12,8	0,22	87,4	136,9

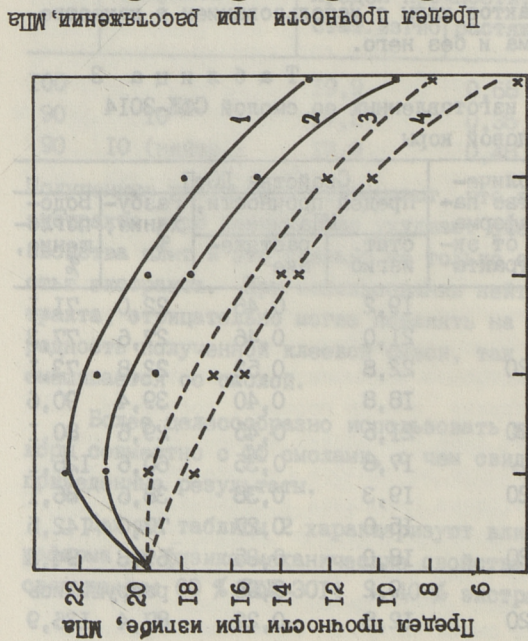


Рис. 1. Влияние содержания экстракта в связующем на прочность при статическом изгибе древесно-стружечных плит:
 1 - еловый экстракт с параформом, 2 - еловый экстракт без параформа, 3 - сосновый экстракт с параформом, 4 - сосновый экстракт без параформа.

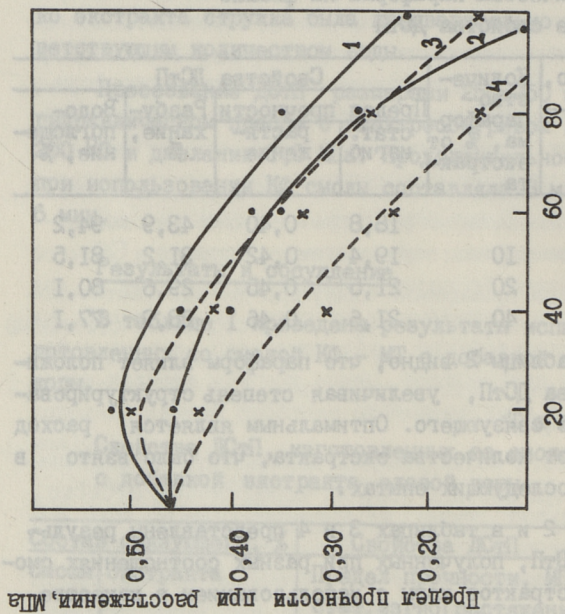


Рис. 2. Влияние содержания экстракта в связующем на прочность при растяжении перпендикулярно пласти древесно-стружечных плит:
 1 - еловый экстракт с параформом, 2 - еловый экстракт без параформа, 3 - сосновый экстракт с параформом, 4 - сосновый экстракт без параформа.

Т а б л и ц а 4

Свойства ДСтП, изготовленных со смолой СЖ-3014
и экстрактом сосновой коры

Состав связующего, %		Количество параформа, % от экстракта	Свойства ДСтП			
Смолы	Экстракта		Предел прочности, МПа		Разбухание, %	Водопоглощение, %
			стат. изгиб	растяжение		
100			19,2	0,46	22,0	71,1
80	20		17,6	0,43	33,1	85,8
80	20	20	19,3	0,50	28,6	76,1
60	40		15,5	0,30	55,1	106,6
60	40	20	16,7	0,42	38,3	90,0
40	60		13,2	0,24	96,6	146,0
40	60	20	13,8	0,33	46,8	94,4
20	80	-	11,0	0,15	разрушились	
20	80	20	12,2	0,26	58,2	100,0
	100		3,9		разрушились	
	100	20	7,8	0,15	90,0	142,0

Приведенные данные показывают, что щелочные экстракты еловой и сосновой коры обладают свойствами низкочастотного связующего. Их эффективность возрастает при использовании параформа в качестве отвердителя. Однако, положительное влияние параформа меньше ожидаемого. Это объясняется, по-видимому, неблагоприятными условиями протекания реакции поликонденсации при прессовании ДСтП (малая продолжительность, экстракт в виде порошка).

Из физико-механических показателей ДСтП следует, что экстракты могут быть использованы только для частичной замены ФФ смолы. Более эффективным является экстракт еловой коры, который без добавки параформа может заменить до 30 % и с параформом до 50 % смолы СЖ-3014 без ухудшения механической прочности плит.

В отличие от прочности показатели водостойкости ДСтП начинают снижаться уже при малых количествах добавляемого экстракта, что говорит о малой степени структурирования отвержденного связующего. Изготовление ДСтП без повышения разбухания и водопоглощения возможно при использова-

нии в связующем экстракта еловой коры не более 20 % от общего количества связующего.

Исследования показали, что при применении экстрактов еловой и сосновой коры для изготовления ДСтП возникает ряд сложностей, связанных в первую очередь с высокой вязкостью их растворов и с вытекающей из этого необходимостью введения экстрактов в стружку в виде порошка. Решение этих проблем требует дальнейшей работы.

Выводы

1. Исследованы свойства древесно-стружечных плит, изготовленных со связующим, содержащим экстракты еловой и сосновой коры.

2. Высокая вязкость водных растворов экстрактов вызывает необходимость их введения в виде порошка, что не может обеспечить благоприятных условий поликонденсации полифенолов и структурирования связующего при горячем прессовании плит.

3. Древесно-стружечные плиты, изготовленные с экстрактом еловой коры, имеют более высокие физико-механические показатели, чем плиты, изготовленные с экстрактом сосновой коры. Экстрактом еловой коры можно заменить до 20 % смолы СФЖ-3014 без ухудшения свойств древесно-стружечных плит.

Л и т е р а т у р а

1. D i x B., M a r u t z k y R. Möglichkeiten der Verleimung von Holz mit Klebstoffen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen // Adhäsion. 1982. N 12. S. 4-10.

2. P i z z i A. Condensed tannins for adhesives // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982. N 21. P. 359-369.

3. P i z z i A. Wattle-base adhesives for exterior grade particleboards // For. Prod. J. 1978. Vol. 28, N 12. P. 42-47.

4. P i z z i A., C a m e r o n F.A. Decrease of pressing temperature and adhesive content by metallic ion catalysis in tannin-bonded particleboard // Holz als Roh- und Werkstoff. 1981. N 39. S. 463-467.

5. P i z z i A., M e r l i n M. A new class of tan-

nin adhesives for exterior particleboards // Int. J. Adhesion and Adhesives. 1981. 1, N 5. P. 261-264.

6. Hemingway R.W., McGraw G.W. Formaldehyde condensation products of model phenols for conifer bark tannins // Journal of Liquid Chromatography. 1978. 1, N 2. P. 163-179.

7. Pizzi A. A universal formulation for tannin adhesives for exterior particleboards // J. Macromol. Sci.-Chem. 1981. A 16, N 7. P. 1243-1250.

8. Liiri O., Sairanen H., Kilpeläinen H., Kivistö A. Bark extractives from spruce as constituents of plywood bonding agents // Holz als Roh- und Werkstoff. 1982. N 20. S. 51-60.

9. Кадарпик В.П. Выделение полифенолов из коры сосны и ели // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 647. С. 71-81.

R. Reiska, O. Demidenko

Puukoore ekstraktiivainete kasutamine I

Sideaine koostise mõju puitlaastplaatide omadustele

Kokkuvõte

Töös tuuakse andmed puitlaastplaatide omaduste kohta fenoolformaldehüdvaigu ja kooreekstraktide eri sisaldustel sideaines. Kooreekstraktid lisati laastule pulbrilisel kujul, sest vesilahuste kasutamine osutus võimatuks kõrge viskoossuse tõttu.

Kuusekooreekstraktiga valmistatud plaadid osutusid paremaks männikooreekstraktiga valmistatuist. 20 % fenoolformaldehüdvaigu asendamine kuusekooreekstraktiga ei alanda kvaliteeti, suurema ekstraktikoguse korral aga halveneb eeskätt veekindlus. See on seletatav pulbrilise ekstrakti ebasoodsate kõvenemistingimustega plaatide pressimisel.

R. Reiska, O. Demidenko

Using of Bark Extractives I

The Effect of Binder Composition on the Properties of Particle Boards

Abstract

Spruce and pine bark extracts were used with phenol-formaldehyde resins as binder to produce particle boards. Extracts were added to the chips in the form of powder because of high viscosity of their aqueous solutions.

It was found that spruce bark extractives are more efficient than pine bark extractives. The binder composition of 20 % spruce bark extract and 80 % phenol-formaldehyde resin allows to produce particle boards of good quality. Increasing the content of spruce bark extract to 50 % does not influence mechanical strength properties, but decreases water resistance of particle boards. It can be explained with unfavourable hardening conditions of extracts, added to the chips in the form of powder.

Т.К. Капс, М.А. Рийстоп, М.Г. Таул

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение ХУШ

Набухание березовой древесины в водных растворах этанола

При термохимическом модифицировании березовой древесины для изготовления льжного канта применяется в качестве растворителя пропиточной смеси ДФК-20 водный раствор этанола. Этот смешанный растворитель обеспечивает сохранение гомогенности многокомпонентного состава в технологическом процессе и, как свидетельствует многолетний практический опыт, позволяет получить материал с незначительными внутренними напряжениями.

О набухании древесины в смесях вода-органический растворитель данных в литературе весьма мало [1]. При изучении набухания древесины клёна в смесях диоксан-вода [2] найден экстремум объемного набухания образцов при мольной доле диоксана 0,2. Авторы связывают данный экстремум с образованием молекулярного комплекса, объем которого меньше, чем у ассоциатов чистых компонентов.

В данной работе рассматривается набухание березовой древесины в водных растворах этанола.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Для определения объемного набухания березовой древесины изготавливались образцы размерами 10x10x10 мм в диапазоне плотностей 500-640 г/см³. Образцы доводили до абсолютно сухого состояния и определяли их размеры ($\pm 0,05$ мм) и массу ($\pm 0,02$ г). Затем их вакуумировали (для каждой концентрации этанола по 24 образца) в течение 1 часа при 10 мм рт.ст.

и насыщали при 25 °С водным раствором этанола в течение длительного времени. Объемное набухание оценивалось после 3 и 32 суток с начала эксперимента.

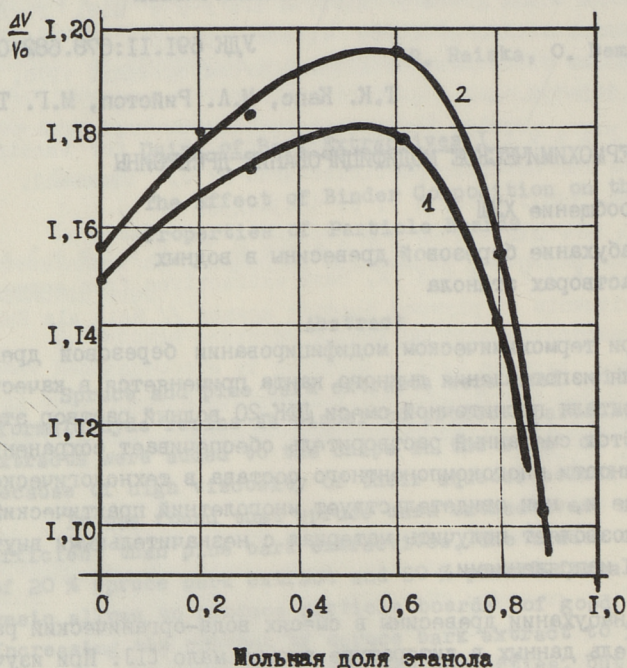


Рис. 1. Изотермы набухания березовой древесины в бинарной системе вода-этанол:
 1 - после 3 суток, 2 - после 32 суток ($\Delta V = V_1 - V_0$, где V_1 - конечный объем образца, V_0 - начальный объем образца).

Объемное набухание (рис. 1) явно зависит от молярного соотношения компонентов растворителя. Известно [3], что коэффициент набухания древесины линейно зависит от квадратного корня величины диэлектрической проницаемости растворителя ϵ . Однако в данном случае изотермы зависимости ϵ от молярного соотношения в бинарной системе алифатический спирт-вода монотонные и не имеют никаких экстремумов [4]. Следовательно, характер межмолекулярных взаимодействий в системе этанол-вода значительно зависит от влияния древесины. Интенсивное набухание древесины в смешанном раство-

рителе этанол-вода несомненно способствует в ходе модифицирования проникновению смолы в клеточную стенку и тем самым улучшает качество получаемого материала.

В ы в о д ы

1. Определены изотермы набухания березовой древесины в водных растворах этанола. Обнаружен экстремум набухания при мольной доле этанола 0,55.

2. Экстремум изотермы указывает на специфические межмолекулярные взаимодействия в системе этанол-вода-древесина по сравнению с классической системой этанол-вода.

Л и т е р а т у р а

1. Бейнерт И.И. и др. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии. Рига: Зинатне, 1972. С. 309.

2. Oberg J.C., Hossfeld R. Hydrogen bonding and swelling of wood // For. Prod. J. 1960. 10, p. 369-372.

3. Kollmann F.F.P., Cote W.A. Principles of wood science and technology. N.Y.: Springer-Verlag, 1968. P. 218.

4. Овсянко Л.М., Старобинец Г.Л., Волков А.И. Диэлектрические свойства бинарных смесей вода-алифатические спирты. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 1, 18-20 (1975).

T. Kaps, M. Riistop, M. Taul

Puidu termokeerimise modifitseerimine XVIII

Kasepuidu pundumine etanooli vesilahustes

Kokkuvõte

Kasepuidust katsekehad 10x10x10 mm viidi absoluutselt kuiva olekuni ja seejärel määrati neile mahulise pundumise isoterm $\Delta V/V_0 = \varphi(x)$ kestval hoidmisel erineva kontsentratsiooniga etanooli vesilahustes. Isoterm on selgelt väljendatud positiivse ekstreemumiga etanooli moolimurru 0,55

kohal. Üldtunnustatud lineaarne seos $\Delta V/V_0 = \varphi(\sqrt{\epsilon})$, kus ϵ on lahusti dielektriline läbitavus, ei pea antud juhul paika, kui ϵ on määratud lahustile ilma puidu manuluseta. Saadud tulemused viitavad spetsiifilistele molekulidevahelistele mõjutustele uuritud süsteemis.

T. Kaps, M. Riistop, M. Taul

Thermo-Chemical Modifying of Wood XVIII

Swelling of Birch Wood in Aqueous Ethanol Solutions

Abstract

Thoroughly dried specimens of birch wood (10x10x10 mm) were subjected to prolonged swelling test in the aqueous solutions containing different amounts of ethanol. Swelling isotherm $\Delta V/V_0 = \varphi(x)$ determined showed a clear positive maximum at the ethanol mole fraction 0.55. The generally known linear dependence $\Delta V/V_0 = \varphi(\sqrt{\epsilon})$, where ϵ is the dielectric constant of the solvent, does not apply in the case studied, if ϵ is determined for the solvent without the presence of wood. The results obtained refer to a specific intermolecular interaction in the system studied.

ТАЛЛИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Труды ТТУ № 693

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ XII

На русском языке

Отв. редактор Х. Сепп

Техн. редактор В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТТУ 22.06.89

Подписано к печати 04.12.1989

МВ-06458

Формат 60x90/16

Печ. л. 6,0 + 0,5

Уч.-изд. л. 5,17

Тираж 300

Зак. № 732

Цена 1 руб. 10 коп.

Таллинский технический университет,

200108 Таллинн, Эхитаяте тээ, 5

Ротапринт ТТУ, 200006 Таллинн,

ул. Коскла, 2/9

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ XII

УДК 678.632*523*2I:543.422.23:543.544.42

Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение XIV.Резорциновые смолы кислотного катализа.

Липпмаа Х.В., Вялимяэ Т.К. - Труды Таллиннского технического университета, 1989, № 693, с. 3-9.

Определены молекулярно-массовое распределение и структурные характеристики резорцин(5-метилрезорцин)-формальдегидных смол, синтезированных в присутствии щавелевой кислоты и гидроокиси натрия. Хроматографирование на гели ИВ-20 и спектры ЯМР ^{13}C смол (Р(5МР)/ФА=1/0,5) показывают, что присутствие $1 \cdot 10^{-4}$ моля щавелевой кислоты на моль резорцина (рН=2 в 60%-ном растворе этилового спирта) оказывает влияние, сравнимое с эффектом присутствия 0,07 молей гидроокиси натрия. Уменьшается содержание низкомолекулярных олигомеров и тип замещения в ароматическом кольце сходный - доля 2,4- CH_2 -групп от всех присутствующих метиленов содержит 18 % в резорциновой и 28 % в 5-метилрезорциновой смоле.

Таблиц - 2, библиографических наименований - 6.

УДК 678.632*0*2I:54I.I27

Сококонденсация орто-оксиметилфенола с резорцином и 5-метилрезорцином. Кристьянсон П.Г., Кёзель А.Ф.,

Тынниссон А.А. - Труды Таллиннского технического университета. 1989, № 693, с. 10-21.

Исследована реакция самоконденсации о-оксиметилфенола и его сококонденсация с резорцином, 5-метилрезорцином или их эквимольной смесью в расплаве в присутствии катализаторов

NaOH , бензойной кислоты и ацетата цинка.

Показано отличие механизма самоконденсации о-оксиметилфенола в присутствии щелочного катализатора, по сравнению с другими катализаторами.

Щелочный катализатор сдвигает соконденсацию в сторону образования неоднократно замещенных резорцинов. В смеси резорцина и 5-метилрезорцина (1:1) преимущественно идет соконденсация 5-метилрезорцина. Доля оксиметильных групп о-оксиметилфенола, прореагировавших с резорцином, в зависимости от катализатора, составляет 24-40 %.

Таблиц - 2, рисунков - 6, библиографических наименований - 8.

УДК 542.953:547.466.3:547.565.2

Реакция амидометилирования. Сообщение XXIV.

Конденсация N-оксиметилкапролактама с резорцином и 5-метилрезорцином. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Труды Таллиннского технического университета. 1989, № 693, с. 22-33.

Исследована реакция N-оксиметилкапролактама с резорцином, 5-метилрезорцином и их эквимолярной смесью при 70 °С в расплаве в присутствии кислотного катализатора (HCl). По спектрам ЯМР ^1H в растворе пиридина определены скорость образования продукта амидометилирования и распределение амидометильных групп между 2- и 4-моно-, 2,4- и 4,6-дву- и 2,4,6-трехзамещенным резорцином или 5-метилрезорцином, а также между амидометильными производными резорцина и 5-метилрезорцина при их совместной конденсации с N-метилокапролактамом. Показано, что конденсация N-оксиметилкапролактама с резорцином или 5-метилрезорцином протекает приблизительно с одинаковой скоростью, а при конденсации с их эквимолярной смесью предпочтительнее образуются амидометильные производные 5-метилрезорцина.

Таблиц - 4, рисунков - 2, библиографических наименований - 4.

Исследование поликонденсации алкилрезорцинов с формальдегидом. Раудсепп Х.Э. - Труды Таллиннского технического университета. 1989, № 693, с. 34-39.

Исследована реакция поликонденсации сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом. Опыты проводили при разных молярных соотношениях алкилрезорцинов и формальдегида в растворе этанола при 80 °С в течение 4 часов. Состав непрореагировавших алкилрезорцинов определяли методом газовой хроматографии. Реакционная способность алкилрезорцинов снижается в ряду 5-метилрезорцин > 5-этилрезорцин > 2,5-диметилрезорцин. Катализаторы уксусная кислота и гидроксид натрия повышают степень конверсии исследуемых алкилрезорцинов.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 6.

УДК 678.028:678.652·41·21

Изучение отверждения модифицированной алкилрезорцинами карбамидной смолы. Варес Т.К., Липпмаа Х.В., Сиймер К.Ю. - Труды Таллиннского технического университета. 1989, № 693, с. 40-49.

Методами термического анализа, ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии изучены структурные изменения в процессе отверждения карбаминоформальдегидной смолы, модифицированной сланцевыми алкилрезорцинами. Алкилрезорцины образуют соконденсат с метилольными производными мочевины и реагируют со свободным формальдегидом. В результате уменьшается количество выделяющихся веществ в течение термообработки смолы. Модифицированная с 5%-ми алкилрезорцинов карбамидная смола обладает повышенной термостойкостью.

Рисунков - 4, библиографических наименований - 10.

Некаталитическая реакция оксиметилирования.

Сообщение XIX. Математическое моделирование кинетики реакции. Старкопф Ю.-А.А., Йокк Х.А. - Труды Таллиннского технического университета. 1989, № 693, с. 50-56.

Составлены математическая модель и расчетная программа, позволяющие оценивать влияние состояния формальдегида на кинетику реакции оксиметилирования при различных начальных условиях. Для решения системы дифференциальных уравнений кинетики реакции был использован метод Рунге-Кутты четвертого порядка. Приведено сравнение расчетных и экспериментальных концентраций в реакции формальдегида с капролактамом в растворе фенола. Найдено, что реакция оксиметилирования протекает приблизительно по первому порядку относительно условно мгновенно-равновесной концентрации мономера формальдегида. Показано, что состояние формальдегида в растворе оказывает значительное влияние на кинетику реакции оксиметилирования.

Рисунков - 3, библиографических наименований - 8.

Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение V. Влияние добавок алкилрезорцинов на содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах.

Варес Т.К., Старкопф Ю.-А.А. - Труды Таллиннского технического университета. 1989, № 693, с. 57-63.

Исследовано влияние добавок модификаторов к карбамидоформальдегидному связующему для снижения содержания формальдегида в древесно-стружечных плитах. Выведены математические формулы для описания влияния модификаторов в зависимости от вида применяемого модификатора и качества карбамидной смолы. Эффективность модификатора обратно пропорциональна его количеству и зависит от свойств модифицируемой карбамидоформальдегидной смолы. Показано значение

равновесных процессов на содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах.

Таблиц - 1, рисунков - 2, библиографических наименований - 1.

УДК 674.815

Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение VI. Сравнительная эффективность модификаторов связующего при производстве древесно-стружечных плит.

Силлаиньё А.В., Варес Т.К., Капс Т.К. - Труды Таллинского технического университета. 1989, № 693, с. 64-73.

Изучено влияние и эффективность модификаторов связующего при производстве древесно-стружечных плит в промышленных условиях на токсичность и физико-механические свойства плиты.

Таблиц - 4, рисунков - 3.

УДК 674.815+678.632

Древесно-стружечные плиты на основе модифицированного фенольного связующего. Сиймер К.Ю., Ласн И.М., Петерсон А.В., Болховитина Л.В. - Труды Таллинского технического университета. 1989, № 693, с. 74-82.

В ПО "Сланцехим" была разработана фенолформальдегидная смола СФЖ-3014 М, отличающаяся от СФЖ-3014 большим содержанием сухого остатка (не ниже 55 %). Приведена физико-химическая характеристика некоторых партий смол СФЖ-3014 М. На Пярнуском экспериментальном домостроительном комбинате РО "Эстсельстрой" проведены исследования по изготовлению и испытанию древесно-стружечных плит на основе смолы СФЖ-3014 М и алкилрезорцинового модификатора ДФК-23А. Повышенное содержание сухого остатка в фенольной смоле СФЖ-3014 М по сравнению со смолой СФЖ-3014 позволило увеличить расход связующего на сухую стружку на 2 % и тем самым повысить прочностные показатели плит. Использование модификатора ДФК-23А во внутреннем и в наружных, а также только во внутреннем

слоях плиты уменьшило продолжительность цикла горячего прессования примерно на 3 с/мм толщины плиты.

Таблиц - 4, рисунков - 1, библиографических наименований - 4.

УДК 674.815

Использование экстрактивных веществ древесной коры.
Сообщение I. Влияние состава связующего на свойства
древесно-стружечных плит. Рейска Р.А., Демиденко О.В.
- Труды Таллиннского технического университета,
1989, № 693, с. 83-92.

Экстракты сосновой и еловой коры были использованы в составе фенолформальдегидного связующего для изготовления древесно-стружечных плит. Экстракты добавлялись в виде порошка на осмолённую стружку перед формованием плит по причине высокой вязкости их водных растворов. Установлено, что древесно-стружечные плиты, изготовленные с экстрактом еловой коры, имеют более высокие физико-механические свойства, чем ДСтП, изготовленные с сосновым экстрактом. Использование связующего, состоящего из 80 % фенолформальдегидной смолы и 20 % елового экстракта, позволило получить древесно-стружечные плиты хорошего качества. Механические свойства древесно-стружечных плит не снижаются при замене в связующем до 50 % фенолформальдегидной смолы, однако показатели водостойкости при этом ухудшаются, что может быть объяснено недостатками сухого способа введения экстракта в стружку.

Таблиц - 4, рисунков - 2, библиографических наименований - 9.

УДК 691.11:678.682.0.21

Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение
XVIII. Набухание березовой древесины в водных
растворах этанола. Капс Т.К., Рийстоп М.А., Таул М.Г.
- Труды Таллиннского технического университета, 1989.
№ 693, с. 93-96.

Определена изотерма объемного набухания для березовой древесины в водных растворах этанола. Экстремум изотермы при мольной доли этанола 0,55 указывает на специфические межмолекулярные взаимодействия в системе вода-этанол-древесина.

Рисунков - 1, библиографических наименований - 4

Цена 1.10