

ISSN 0136-354  
0320-346

TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

534

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

**ТРИ**  
**'82**

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ  
КЛЕЕВ



Ep. 6.7

534

**ТПИ  
'82**

**TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED**

**ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

УДК 668.395.6 : 678.632' 32'21



СИНТЕЗ  
И  
ПРИМЕНЕНИЕ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ  
КЛЕЕВ

Сборник статей V

Таллин 1982





Х.П. Оя, Р.М. Мясникова, П.Г. Кристьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМ-  
ДВУХАТОМНЫЕ ГАЛОГЕНОФЕНОЛЫ

Интерес к исследованию молекулярных комплексов фенолов с различными электронодонорными веществами вызван их практическим применением в технологических схемах синтеза фенолформальдегидных клеевых смол на основе сланцевых двухатомных фенолов (клеев ДФК) [1]. Одним из эффективных комплексообразователей с фенолами оказался  $\epsilon$ -капролактam, в присутствии которого происходит синтез клея ДФК-4 [2]. В [3], [4, 5], [6, 7] и [8], соответственно, методами составления диаграмм плавкости, диаграмм зависимости диэлектрической проницаемости от состава жидкой смеси, криоскопией и ИК-спектроскопией показано, что капролактam образует молекулярные соединения посредством водородной связи  $C=O \cdots H-O$  с целым рядом одно- и двухатомных фенолов в кристаллическом состоянии, в жидких двойных смесях, в концентрированных растворах в бензоле и в разбавленных растворах в тетрахлорометане. В [3] по диаграммам плавкости было идентифицировано 20 кристаллических молекулярных комплексов с 14 одно- и двухатомными фенолами. В большинстве случаев с одноатомными фенолами капролактam образует комплекс с молярным соотношением компонентов 1:1, а с двухатомными — 2:1 (здесь и далее при указании молярного соотношения компонентов подразумевается соотношение капролактam — фенол). В рассматриваемой работе было также установлено существование двух типов молекулярных комплексов с различным молярным соотношением компонентов в ряде подобных систем. В частности, одной из таких систем является капролактam — оксибензол, в которой, судя по диаграмме состояния, существуют два молекулярных комплекса — 1:1 и 2:1. Монокристаллы этих мо-

лекулярных комплексов в [3], однако, получены не были. В [9] определены кристаллографические данные ряда бинарных молекулярных комплексов капролактама - фенолы, в [10] - кристаллическая структура комплекса капролактама - 4-хлоррезорцин 2:1.

В настоящей работе нами количественно определены диаграммы состояния состав (с) - температура плавления ( $t_{пл}$ ) (диаграммы плавкости) бинарных систем  $\varepsilon$ -капролактама - 4-хлоррезорцин ( $\bar{I}$ ) и  $\varepsilon$ -капролактама - хлоргидрохинон ( $\bar{II}$ ), качественно определен тип диаграммы состояния системы  $\varepsilon$ -капролактама - бромгидрохинон ( $\bar{III}$ ), а также измерены кристаллографические параметры монокристаллов молекулярных комплексов  $\varepsilon$ -капролактама с 4-хлоррезорцином (2:1), хлоргидрохиноном (2:1), бромгидрохиноном (2:1) и оксибензолом (1:1).

Определение диаграмм состояния  $\bar{I}$  и  $\bar{II}$ . Для изготовления двойных смесей разного состава использовались очищенные перекристаллизацией капролактама и двухатомные галогенофенолы. Капролактама ( $t_{пл} = 69,7^\circ\text{C}$ ) был перекристаллизован один раз из толуола и два раза из диэтилового эфира, 4-хлоррезорцин ( $t_{пл} = 104,3^\circ\text{C}$ ), хлоргидрохинон ( $t_{пл} = 106,5^\circ\text{C}$ ) и бромгидрохинон ( $t_{пл} = 110^\circ\text{C}$ ) - из бензола, а оксибензол ( $t_{пл} = 41,0^\circ\text{C}$ ) из *n*-октана. Двухатомные галогенофенолы были дополнительно очищены сублимацией. Все фенолы были осушены над  $P_2O_5$ .

Методика изготовления образцов различного состава и определения температуры плавления была такая же как в [3]. Полученные из нескольких определений средние температуры плавления приведены в табл. I, а их графическая зависимость от молярного соотношения компонентов, т.е. диаграммы состояния, - на фиг. I и 2. Начало плавления, т.е. точки линий солидуса, как правило, надежно определить не удалось. Поэтому на фиг. I и 2 приведены только линии ликвидуса диаграмм состояния.

На диаграммах состояния обеих систем наблюдается один явно выраженный максимум с сингулярной точкой при молярном соотношении компонентов 2:1 и две эвтектики. Такой вид диаграмм состояния свидетельствует об образовании в этих

Т а б л и ц а I

Температуры плавления в системах  $\epsilon$ -капролактам -  
- 4-хлоррезорцин и  $\epsilon$ -капролактам - хлоргидрохинон

Капролактам - - 4-хлоррезорцин		Капролактам - - хлоргидрохинон	
Мол. % капро- лактами	$t_{пл}$ $^{\circ}C$	Мол. % капро- лактами	$t_{пл}$ $^{\circ}C$
100,0	69,7	100,0	69,7
95,0	55,0	95,0	60,0
90,0	49,3	91,0	56,2
85,0	35,0	85,0	45,2
78,0	36,0	79,0	35,3
75,0	43,1	76,0	40,1
70,0	56,2	70,0	48,0
66,7	61,4	66,7	50,0
63,0	57,5	63,0	46,8
60,0	51,6	61,0	45,4
56,0	42,5	55,0	39,7
50,0	42,8	50,0	43,2
45,0	53,5	40,0	57,0
35,0	66,0	28,0	77,2
25,0	77,5	15,0	88,7
13,0	95,2	0	106,5
0	104,3		

системах одного конгруэнтно плавящегося недиссоциированного молекулярного соединения с молярным соотношением компонентов 2:1 [II]. Эвтектические точки -  $t_{пл1} = 25,0^{\circ}C$ ,  $c_1 = 81,5$  мол. %  $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ ,  $t_{пл2} = 35,0^{\circ}C$ ,  $c_2 = 53,0$  мол. %  $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$  в системе I и  $t_{пл1} = 34,0^{\circ}C$ ,  $c_1 = 81,5$  мол. %  $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ ,  $t_{пл2} = 36,5^{\circ}C$ ,  $c_2 = 53,5$  мол. %  $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$

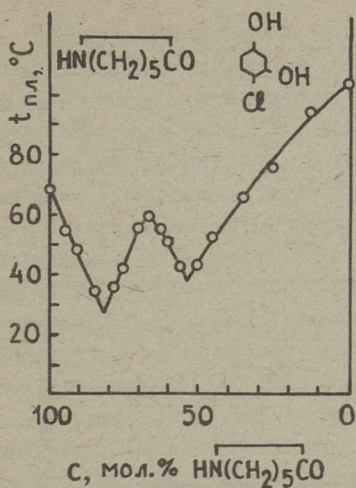
в системе  $\bar{\text{II}}$  – были определены экстраполяцией соответствующих пар ветвей линии ликвидуса на диаграммах состояния.

Определение диаграммы состояния  $\bar{\text{III}}$ . Для этой системы (капролактама – бромгидрохинона) диаграмма состояния была определена качественно экспрессным методом Кофлеров [12], заключающимся в наблюдении контактного слоя двух веществ при помощи поляризационного микроскопа с нагревательным столиком. Этим методом нами было установлено, что диаграмма состояния системы  $\bar{\text{III}}$  аналогична диаграммам состояния систем  $\bar{\text{I}}$  и  $\bar{\text{II}}$ , т.е. имеет одну дистектику при соотношении компонентов 2:1 и две эвтектики. Такой вид диаграммы состояния свидетельствует об образовании в системе  $\bar{\text{III}}$ , как и в системах  $\bar{\text{I}}$  и  $\bar{\text{II}}$ , молекулярного комплекса 2:1 [11].

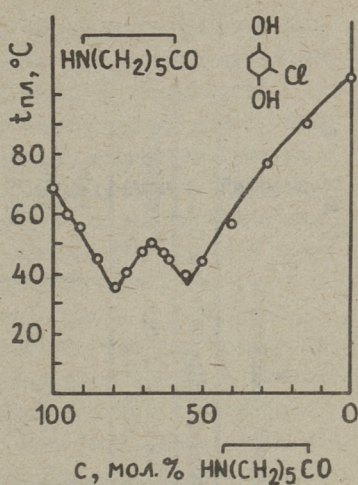
Получение монокристаллов. Монокристаллы молекулярных комплексов капролактама с рассматриваемыми тремя двухатомными галогенофенолами были получены выкристаллизацией из различных органических растворителей и смешанных растворителей, которые указаны в табл. 2. Относительные концентрации компонентов в маточных растворах задавались в соответствии с их молярным соотношением 2:1 в молекулярных комплексах. Монокристаллы молекулярного соединения капролактама – 4-хлоррезорцин 2:1 можно получить также выращиванием в расплаве с соотношением компонентов 2:1. Для этого использовался термостат, описанный в [13], позволяющий выращивать монокристаллы при близких к равновесным условиям, что достигается поддержанием постоянного минимального переохлаждения расплава в течение всего времени роста кристаллов (5–10 часов). Этим же способом нами были получены монокристаллы молекулярного комплекса капролактама – оксибензол 1:1. При молярном соотношении компонентов 1:1 и температуре 34,3 °C (температура плавления комплекса 34,4 °C) в расплаве вырастали хорошо ограненные монокристаллы молекулярного соединения капролактама – оксибензол 1:1. Получить монокристаллы комплекса с молярным соотношением 2:1 этих компонентов таким способом не удалось из-за большой вязкости расплава.

Данные элементарного анализа. Молярное соотношение компонентов в полученных монокристаллах молекулярных комп-





Фиг. 1. Диаграмма состояния системы  $\epsilon$ -капролактам - 4-хлоррезорцин.



Фиг. 2. Диаграмма состояния системы  $\epsilon$ -капролактам - хлор-  
гидрохинон.

лексов подтверждается результатами элементарного анализа на содержание в них азота и галогенов, которые сведены в таблицу 2.

Т а б л и ц а 2

Данные элементарного анализа монокристаллов  
молекулярных комплексов

Молекулярный комплекс капро- лактама с ...	$t_{пл}$ (°C)	Содержание N (%)		Содержание галогена (%)		Способ по- лучения монокри- сталлов
		най- ден- ное	теоре- тиче- ское	най- ден- ное	теоре- тиче- ское	
4-хлоррезорцином 2:1	61,4	7,50	7,55	9,63	9,57	раствор в бензоле, воде, этан- оле; расплав
хлоргидрохиноном 2:1	50,0	7,36	7,55	9,80	9,57	раствор в диэтиловом эфире, сме- си диэти- лового эфи- ра и гекса- на 2:1
бромгидрохиноном 2:1	61,0	6,70	6,75	19,10	19,20	
оксibenзолом 1:1	34,4	6,67	6,77			расплав

Кристаллографические данные монокристаллов молекулярных комплексов

	Молекулярный комплекс капролактама с ...			
	4-хлоррезорци- ном 2:1 X)	хлоргидрохи- ноном 2:1	бромгидрохи- ноном 2:1	оксибензо- лом 1:1
a (ангстрем)	18,970	17,94	8,50	7,95
b " "	11,303	13,68	12,84	6,70
c " "	9,308	7,82	13,69	22,49
$\alpha$ (градус)	90,0	90,0	116,0	90,0
$\beta$ " "	90,0	90,0	94,0	90,0
$\gamma$ " "	102,0	102,0	106,0	111,5
Дифр. класс симм.	2/m P2 <sub>1</sub> /b	2/m P2 <sub>1</sub> /b	P1 или P $\bar{1}$	2/m P2 <sub>1</sub> /-
Простр. группа	P2 <sub>1</sub> /b	P2 <sub>1</sub> /b	P1 или P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /m или P2 <sub>1</sub>
V <sub>яч.</sub> (Å <sup>3</sup> )	1946,3	1878	I260	1114
Z	4	4	3	4
k	0,66	0,68	0,77	0,70
Плотность (изм.) (г/см <sup>3</sup> )	1,25	1,26	1,54	1,85
Плотность (рентг.) (г/см <sup>3</sup> )	1,267	1,31	1,60	1,91

x) Кристаллографические данные уточнены нами в ходе дифрактометрического эксперимента /10/.

Кристаллографические данные. Монокристаллы всех рассматриваемых молекулярных комплексов были подвергнуты предварительному рентгеноструктурному анализу, результаты которого сведены в табл. 3. Параметры элементарных ячеек были определены фотометодом по лауэграммам и рентгенограммам качания, снятым в камере РКОП-4 (Cu-излучение). Дифракционные классы симметрии были определены по систематическим погасаниям на развертках слоевых линий, полученных в камере КФОР и прецессионной камере (Cu-излучение). Из соответствующих им пространственных групп в табл. 3 приведены те, которые не противоречат теории плотной упаковки молекулярных кристаллов [14, 15]. Плотность кристаллов была измерена методом гидростатического взвешивания в гексаэтилдисилоксане. По значениям плотности были подсчитаны числа молекул в элементарных ячейках ( $Z$ ). При этом под числом молекул в ячейке подразумевалось условное число единиц молекулярного соединения. По полученным кристаллографическим данным были подсчитаны коэффициенты упаковки  $k = \sum_i n_i V_i / V_{\text{яч}}$ , где  $n_i$  - число молекул  $i$ -го сорта в элементарной ячейке,  $V_i$  - собственный объем молекулы  $i$ -го сорта,  $V_{\text{яч}}$  - объем элементарной ячейки. При вычислении значений  $V_i$  использовались межмолекулярные радиусы атомов, обоснование которым дано в [14]:  $R_C = 1,80$ ,  $R_{Br} = 1,95$ ,  $R_{Cl} = 1,78$ ,  $R_N = 1,57$ ,  $R_O = 1,52$  и  $R_H = 1,17$  Å. Все значения коэффициентов упаковки попадают в пределы, обычные для молекулярных кристаллов и соответствующие плотной упаковке молекул [14, 15]. Это показывает, что исследованные бинарные кристаллы молекулярных комплексов капролактама с фенолами подчиняются общим правилам плотной упаковки в молекулярных кристаллах.

### Выводы

1. Определены диаграммы состояния бинарных систем  $\epsilon$ -капролактама - 4-хлоррезорцин,  $\epsilon$ -капролактама - хлоргидрохинон и  $\epsilon$ -капролактама - бромгидрохинон. Установлено образование в этих системах молекулярных комплексов с молярным соотношением компонентов 2:1.

2. Определены кристаллографические данные полученных монокристаллов этих молекулярных комплексов, а также комплекса  $\epsilon$ -капролактама - оксибензол 1:1.

## Л и т е р а т у р а

1. К и й с л е р К.Р. Симпозиум ООН по разработке и использованию горючих сланцев. Секция Ш. Таллин, 1968.

2. А.с. 183382 (СССР). Способ получения резорциноформальдегидной клеевой смолы./ А.Я. Аарна, К.Р. Кийслер, П.Г. Кристьянсон, Т.Е. Тихонова-Бугрова, М.Б. Левин - Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки; 1966, № 13, с. 77.

3. А а р н а А., К р и с т ь я н с о н П. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология. 1967, т. 16, № 4, с. 300-305.

4. А а р н а А.Я., Т а н н е р Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 3-15.

5. А а р н а А.Я., Т а н н е р Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 17-29.

6. А а р н а А.Я., Т а н н е р Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 31-42.

7. А а р н а А.Я., Т а н н е р Ю.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 43-52.

8. А а р н а А., К р и с т ь я н с о н П., О я Х. - Изв. АН ЭССР. Химия. Геология. 1970, т. 19, № 2, с. 121-127.

9. О я Х.П., М я с н и к о в а Р.М. - Ж. структ. химии, 1972, т. 13, № 5, с. 953-956.

10. О я Х.П., М я с н и к о в а Р.М., К и т а й г о р о д с к и й А.И. - Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 6, с. 1170-1178.

11. А н о с о в В.Я., О з е р о в а М.И., Ф и а л к о в Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М., Наука, 1976.

12. К о f l e r L., К о f l e r A. Thermomikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck, Univ. Verlag, 1954.

13. К и т а й г о р о д с к и й А.И., М я с н и к о в а Р.М. - Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 2, с. 380-383.

14. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971.

15. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М., Изд-во АН СССР, 1955.

H. Oja,  
R. Myasnikova,  
P. Christjanson

Study of Complex Formation in Binary  
Crystalline Systems  $\epsilon$ -Caprolactam - Dihydric  
Halophenols

Summary

Molecular complexes of  $\epsilon$ -caprolactam with 4-chlororesorcinol, chlorohydroquinone and bromohydroquinone have been studied using melting-point diagrams. It has been proved that  $\epsilon$ -caprolactam forms complexes of 2:1 molar ratio with phenols listed. Crystallographic data of monocrystals of these molecular complexes and of the 1:1 complex of  $\epsilon$ -caprolactam with hydroxybenzene are presented.



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ  
СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

## Сообщение IX

Сравнение состава и структуры резорциновых  
и 5-метилрезорциновых смол

Кинетическими измерениями констант скорости реакции резорцина (Р) и 5-метилрезорцина (МР) с формальдегидом установлено, что Р реагирует с формальдегидом с гораздо меньшей активностью, чем 5-метилрезорцин. Соответствующие константы скорости реакции первого порядка по формальдегиду (в водном растворе при 60 °С) для Р = 0,68 час<sup>-1</sup> и для МР = 71 час<sup>-1</sup> [1]. Анализ продуктов поликонденсации показывает, что в случае некаталитической реакции различие в химической активности Р и МР ведет к образованию смол с различными степенями конверсии фенолов и с различным молекулярно-массовым распределением. Наблюдается умеренное различие в активности положения 2 между гидроксильными группами фенольного кольца Р и МР. По сравнению с Р, в реакции поликонденсации степень конверсии МР выше, низкомолекулярных олигомеров (до пентамера) образуется больше, и умеренно повышается содержание в них фенольных колец с замещением в положении 2 [2, 3, 4]. Влияние 5-метильной группы в резорциновом кольце выражается более ярко при поликонденсации МР в присутствии катализаторов (гидроокиси натрия, гексаметилентетрамина и ацетата магния).

Экспериментальная часть. Синтезированы смолы из МР (фирмы "Merck", обезвожен) с гексаметилентетрамином (ГМТ) в молярном соотношении 1:0,083, с формальдегидом (37 % формалин из параформальдегида "Apolda") 1:0,5, то же в

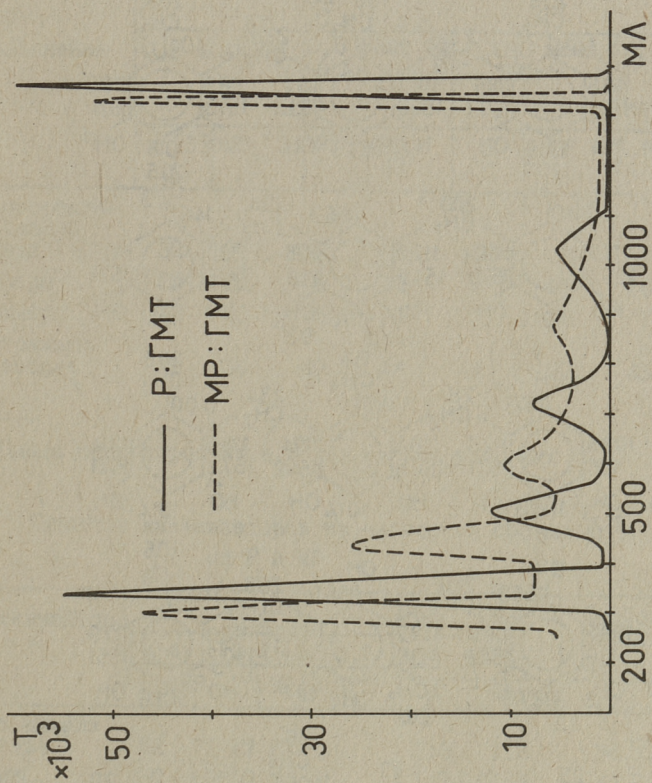
присутствии 0,08 моля  $\text{NaOH}$  или ацетата магния (1,5 % от количества МР). Смолы приготовлены в водном растворе (40 % воды от количества МР) с постоянным перемешиванием при 80 °С в течение 8 часов. Смолы подвергались препаративному хроматографическому фракционированию на полидекстрановом геле сефадекс ЛН-20, как описано в [2, 5]. Элюентами служили этиловый спирт и диметилформамид (ДМФ). Хроматографическому разделению подвергались также Р/ФА смолы (приготовленные в присутствии катализаторов), которые были спектроскопически охарактеризованы в суммарном виде в [3, 4]. Фракции освобождены от растворителей вакуумной откачкой над пятиокисью фосфора при комнатной температуре до постоянного веса при остаточном давлении 1-2 торр.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  10-20 % пиридиновых растворов суммарных смол и хроматографических фракций сняты на частоте 50, 31 МГц на ЯМР спектрометре со сверхпроводящим соленоидом Брукер СХР-200 с применением Фурье-преобразования с длительным накоплением при 40 °С сигнала (3000-30000 накоплений по 2 с.). Химические сдвиги углерода-13 рассчитаны от внутреннего ТМС, но измерены в большинстве случаев от сигнала пиридина при 124,5 м.д.

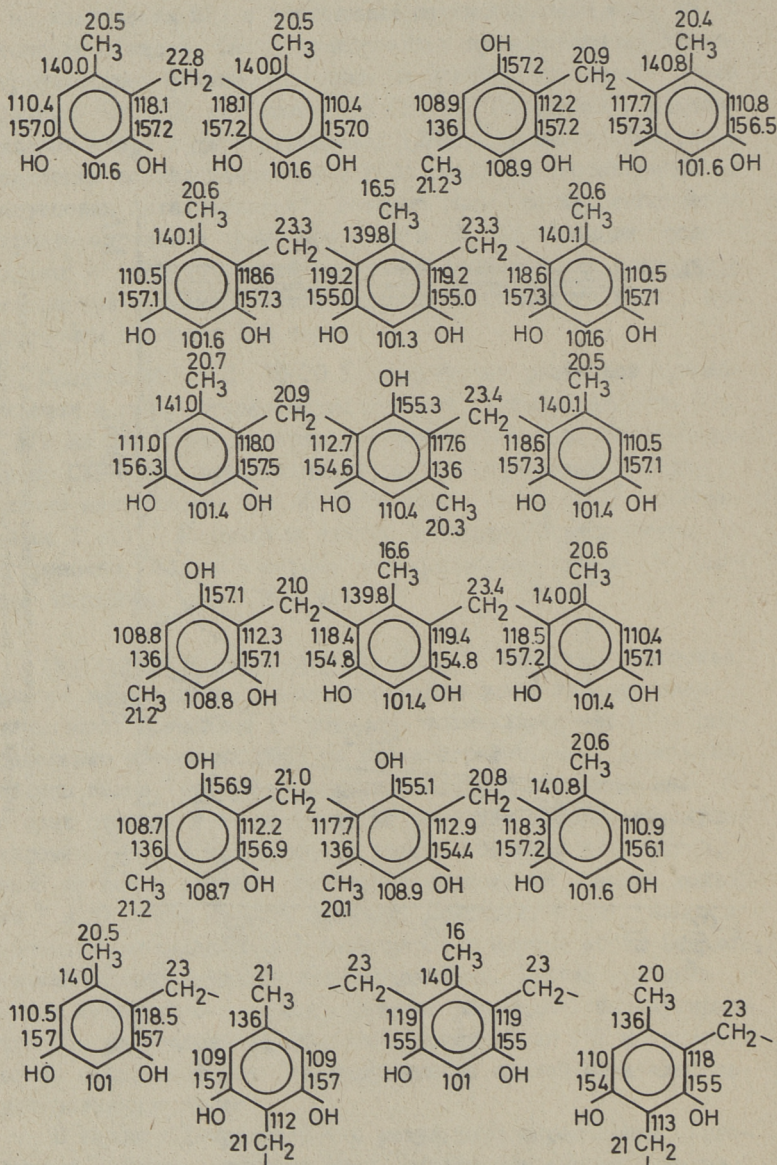
Результаты и обсуждение. На фиг. 1 приведены в качестве примера хроматограммы смол, изготовленных с гексаметилентетраминном. В таблице 1 приведено молекулярно-массовое распределение изученных смол по хроматографическим данным. Из таблицы видно, что МР реагирует в большей степени, чем Р во всех опытах. В то же время МР образует низкомолекулярные олигомеры (ди- и тримерные) в гораздо большем количестве, чем Р во всех случаях. Катализаторы снижают степень конверсии Р и МР почти во всех случаях. Прибавка  $\text{NaOH}$  ведет к уменьшению количества ди- и тримеров в случае обоих фенолов, повышая среднюю степень поликонденсации. Другие прибавки влияют аналогично на состав смол из резорцина. Молекулярно-массовое распределение МР-смол в присутствии ГМТ и ацетата магния мало изменяется по сравнению со смолой некаталитической поликонденсации.

В таблице 2 представлены результаты определения изомерного состава суммарных смол, отражающие степень замещения в положении 2 дифенольного кольца. Для определения доли





Фиг. 1. Гелевые хроматограммы смол из резорцина и 5-метил-  
 резорцина с гексаметилентетраминном в молярном  
 соотношении 1:0,083.



Фиг. 2. Некоторые олигомеры и типичные структурные элементы олигомеров 5-метилрезорцина, определенные из ЯМР <sup>13</sup>C спектров пиридиновых растворов хроматографических фракций смол.

2-замещения использованы данные интегрирования ЯМР спектров углерода-13 в области соединительных метиленовых групп, а также в области метилен-носящих ароматических C2 и C4.

Т а б л и ц а 1

Молекулярно-массовое распределение резорциновых и 5-метилрезорциновых смол

Тип соединения	С м о л а							
	0,5 моля ФА		0,5 моля ФА 0,08 моля NaOH		0,083 моля ГМТ		0,5 моля ФА 1,5 % Mg(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	Р [3]	MP [2]	Р	MP <sup>X</sup> [2]	Р	MP	Р	MP
Непрореагировавший фенол	32	21	39	31	40	30	38	5
Димеры	15	25	6	10	7	25	10	20
Тримеры	12	20	6	10	7	18	7	25
Тетрамеры и высшие	41	34	49	49	46	27	45	50

<sup>X</sup> Смола синтезирована в более мягких условиях (2,5 ч/45 °С):

Т а б л и ц а 2

Влияние катализаторов на изомерный состав смол из Р и MP

Катализатор	-CH <sub>2</sub> -, %						C <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - C <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -		Свободный (б) дифенол %	
	4,4'		2,4'		2,2'		Р	MP	Р	MP
	Р	MP	Р	MP	Р	MP <sup>(а)</sup>				
Без катализатора	82	71	17	27	I		I:6	I:3	34	22
NaOH	87	66	13	34	-		I:7	I:2	42	36
ГМТ	89	62	11	38	-		I:7	I:2	45	33
1,5 %										
Mg(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88	50	12	50	-		I,9	I:1	43	9

(а) В спектрах MP определение интенсивности сигнала 2,2'-метиленовых групп затруднительно, так как в соответствующей области спектра углерода-13 (25 до 15 м.д.) появляются также сигналы 5-метильных групп различным образом замещенных MP колец;

(б) Интегрирование спектров дает несколько завышенные содержания непрореагировавших дифенолов (в зависимости от условий снятия спектров) по сравнению с хроматографическими данными.

Из данных в таблице 2 вытекает, что 5-метильный заместитель имеет направляющее действие в реакции МР с формальдегидом, особенно в присутствии катализаторов. Самое сильное влияние на олигомерный состав имеет ацетат магния. В случае Р катализаторы оказывают слабо выраженное противоположное влияние - степень 2-замещения под влиянием катализаторов даже снижается. Такое различие в поведении Р и МР в реакции поликонденсации показывает, что изменение реакционной способности отдельных положений дифенольного кольца зависит, в первую очередь, от заместителей в кольце.

Аналогичные выводы о влиянии катализаторов на степень 2-замещения в смолах из Р и МР следуют также из соотношений интенсивностей сигналов метилен-носящих углеродов дифенольного кольца С2/С4 в области спектра ИО до 120 м.д. На каждый замещенный С2 в смоле Р приходится от 6 до 9 замещенных С4 углеродов, в то же время как в смолах МР каждому замещенному С2 соответствуют от 1 до 3 замещенных С4 углеродов.

По вышеуказанным данным можно заключить, что резорциновые смолы отличаются от 5-метилрезорциновых смол большей пространственной регулярностью и состоят преимущественно из линейных олигомеров с 4,6-замещенными кольцами. В то же время, средняя молекулярная масса резорциновых смол немного выше, чем у смол из МР. В смолах Р обнаружено малое количество трехкратно замещенных дифенольных колец (до 10%), указывающее на некоторое разветвление цепи. В то же время в спектрах изученных смол МР сигналов, указывающих на разветвление цепи, не обнаружено. Те же самые особенности являются основой оценки общей химической структуры смол, синтезированных из сланцевых водорастворимых двухосновных фенолов, особенно смол из дистиллированной фракции "Алкирез", в которой МР является основным компонентом. Помимо повышенной скорости реакции с формальдегидом, 5-замещенные дифенолы дают предполимеры с более равномерным распределением молекулярных масс и с меньшей регулярностью структуры,

чем предполимеры из чистого резорцина. Эти особенности структуры смол на базе МР во многом предопределяют и технические свойства соответствующих смол.

Спектроскопический анализ хроматографических фракций смол Р:ГМТ и МР:ГМТ позволяет более подробно сравнить эти две смолы по отдельным олигомерам и структурным элементам. В смолах не обнаружено азотсодержащих соединений, гексаметилентетрамин разлагается полностью в условиях синтеза смол. В таблице 3 представляются данные о сравнении смол из Р и МР по отдельным олигомерам. Видно, что количество 2-замещенных метиленовых групп увеличивается по возрастанию молекулярного веса. Влияние ГМТ, как задерживающее 2-замещение (Р), так и способствующее, проявляется равномерно во всех фракциях.

Т а б л и ц а 3

Распределение 2-замещенных дифенольных колец в хроматографических фракциях смол из Р и МР

Смола	Димеры		Тримеры		Тетрамеры		ДМФ-фракция		Р или МР %	Ср. сод. 2-CH <sub>2</sub> - в сумм. смолах
	%	2-CH <sub>2</sub> - %	%	2-CH <sub>2</sub> - %	%	2-CH <sub>2</sub> - %	%	2-CH <sub>2</sub> - %		
Р:ФА	15	21	12	14	9	23	31	32	32	17
Р:ГМТ	7	8	7	10	6	10	40	23	40	11
МР:ФА	25	20	20	27	11	40	23	50	21	27
МР:ГМТ	25	40	18	60	15	63	12	64	30	38

Вследствие увеличенного количества соединений с 2-замещенными дифенольными кольцами в составе поликонденсатов МР, синтезированных в присутствии катализаторов, оказалось возможным определить структуры олигомеров с 2-замещением в молекуле с большей точностью, чем раньше и определены также некоторые новые структуры в дополнение к определенным ранее из хроматографических фракций поликонденсата МР с N-оксиметилкапролактамом [6]. Основой идентификации структурных элементов из спектров ЯМР <sup>13</sup>C являются инкременты химических сдвигов углерода-13 уже разделенных и идентифицированных олигомеров. Оказывается также, что по возрастанию молекулярной массы олигомера, химические сдвиги углеродов мети-

леновых групп и метилен-носящих углеродов колец в середине цепи несколько больше (0,2 до 0,5 м.д.) соответствующих химических сдвигов в конце цепи. Длина цепи олигомера определяется соотношением интегральных интенсивностей сигналов гидроксил-носящих углеродов концевых и внутренних ароматических колец в области спектра I60 до I40 м.д. Идентифицированные структуры и структурные элементы приводятся на фиг. 2. Найденные характерные химические сдвиги помогают интерпретировать спектры суммарных поликонденсатов.

### Выводы

1. Изучено влияние катализаторов ( $\text{NaOH}$ , ГМТ,  $\text{Mg}(\text{OCOCN}_3)_2$ ) на молекулярно-массовое распределение и на изомерный состав 5-метилрезорциновых смол. Для анализа смол применена гель-проникающая хроматография и спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

2. Катализаторы заметно усиливают направляющий эффект 5-метильного заместителя в кольце, увеличивая химическую активность положения 2 между гидроксильными группами.

3. Сравнение особенностей резорциновых и 5-метилрезорциновых смол дает возможность объяснить сущность различий свойств резорциновых смол и смол из сланцевых водорастворимых двухосновных фенолов.

4. Определены основные структурные элементы 5-метилрезорциновых олигомеров.

### Л и т е р а т у р а

1. С и й м е р К.Ю. - Исследование гидроксиметилирования резорцинов и лактамов. Автореферат Дис. ... канд. хим. наук, 1973, с. 12.

2. Л и п п м а а Х.В., К р и с т ь я н с о н П.Г., П е х к Т.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 49.

3. Л и п п м а а Х.В., О л и в с о н А.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 45.

4. Л и р ш а а Н. - Кемия-Кемі, 1981, 8(3), 96-98.

5. S e p h a d e x. Gel Filtration in Theory and Practice. Pharmacia Fine Chemicals AB, Sweden, 1975.

6. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь я н с о н П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 31.

H. Lippmaa

Investigation of Phenol-Formaldehyde  
Polycondensation Products with Spectroscopic  
Methods IX

Comparison of the Composition and the  
Structure of Resorcinol and 5-Methylresorcinol  
Resins

Summary

Influence of various catalysts (NaOH, hexamethylene-tetramine,  $Mg(OCOCH_3)_2$ ) on the molecular-mass distribution and isomeric composition of 5-methylresorcinol resins has been studied. In comparison with resorcinol resins, 5-methylresorcinol reacts to a greater extent and the resins contain more di- and trimeric oligomers. Reactivity of the position 2 between the hydroxyl groups in the ring towards formaldehyde is greater in the case of 5-methyl substituent on the diphenol ring, the effect being strongly enhanced under the influence of catalysts. In resorcinol resins, the influence of catalysts shows mainly in the increased degree of polycondensation. The degree of 2-substitution is slightly diminished in the resins prepared in the presence of the above-mentioned catalysts.

Several structural elements have been determined in 5-methylresorcinol resins by the GPC/ $^{13}C$  high field NMR combined method.





К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере

## НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

## Сообщение XVI

Исследование кинетики совместного оксиметилирования резорцина и 5-метилрезорцина

Значительное различие в реакционной способности резорцина и 5-метилрезорцина в реакции оксиметилирования (PO) с формальдегидом обусловлено сильным активизирующим влиянием метильной группы в положении 5-бензольного ядра на положения 2, 4 и 6 в электрофильных реакциях замещения.

Ю. Лилле с сотрудниками, на основе расчетов по методу корреляционного анализа, установил, что различие в реакционной способности 5-метилрезорцина и резорцина на один реакционный центр равно приблизительно 125 [1]. При сравнении реакционной способности этих соединений с формальдегидом в водных растворах определено, что константа скорости реакции в случае 5-метилрезорцина от 90 до 100 раз выше [2, 3].

По мнению Ю. Лилле и сотрудников большое различие в скорости PO 5-метилрезорцина и резорцина можно уравнивать, если для проведения реакции выбрать условия, при которых в электрофильной реакции замещения переходный комплекс имеет низкую полярность [1].

В данной статье рассматривается некаталитическая PO резорцина, 5-метилрезорцина или их смесей в этиленгликоле и сравнивается с PO в других растворителях.

Экспериментальная часть и подготовка реактивов в данной работе были проведены по использованной ранее методике [4, 5]. Все опыты проводились при температуре  $60 \pm 1$  °C. Ход реакции прослеживался по изменению в реакционной смеси содержания формальдегида, которое определялось с помощью гидроксилamina.

Опыты были проведены при следующих молярных соотношениях:

$$n_0 = \frac{[GL]_0}{[A]_0} = 2-12; \quad m_0 = \frac{[OR]_0 + [R]_0}{[GL]_0} = 0,25-1;$$

$$q_0 = \frac{[R]_0}{[OR]_0} = 0,33-3,$$

где OR - 5-метилрезорцин,

R - резорцин,

A - формальдегид,

GL - этиленгликоль,

$[X]_0$  - начальная концентрация компонента X.

Результаты опытов показали, что PO резорцина, 5-метилрезорцина и их смесей в этиленгликоле являются реакциями псевдопервого порядка по формальдегиду. В области исследованных молярных соотношений значения экспериментальных констант скорости по формальдегиду не зависят от молярного соотношения растворителя и формальдегида  $n_0$  (фиг. 1), но зависят от молярного соотношения резорцинов и растворителя  $m_0$  (фиг. 2). При этом зависимость константы скорости от квадрата молярного соотношения  $m_0$  является линейной (фиг. 3), что позволяет выразить ее при помощи простого уравнения:

$$k_{ef} = k m_0^2, \quad (1)$$

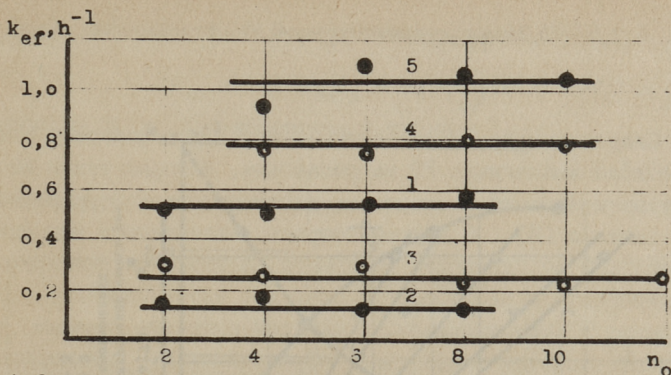
где  $k$  - характерная системе константа скорости, не зависящая от  $n_0$ .

Было установлено, что значение  $k$  при использовании резорцина составляет 1,01 и 5-метилрезорцина 2,25.

Константа скорости PO смесей резорцина с 5-метилрезорцином также находится в линейной зависимости от квадрата молярного соотношения  $m_0$ , но только при условии, если молярное соотношение  $q_0$  является постоянным (фиг. 4):

$$k_{ef} = k_q (m_0^2 - 0,05), \quad (2)$$

где  $k_q$ , в свою очередь, находится в зависимости от молярного соотношения  $q_0$  (фиг. 5). Для определения ее численного значения можно использовать следующие уравнения:



Фиг. 1. Зависимость  $k_{ef}$  реакции оксиметилирования резорцинов от молярного соотношения  $n_0$  этиленгликоля и формальдегида.

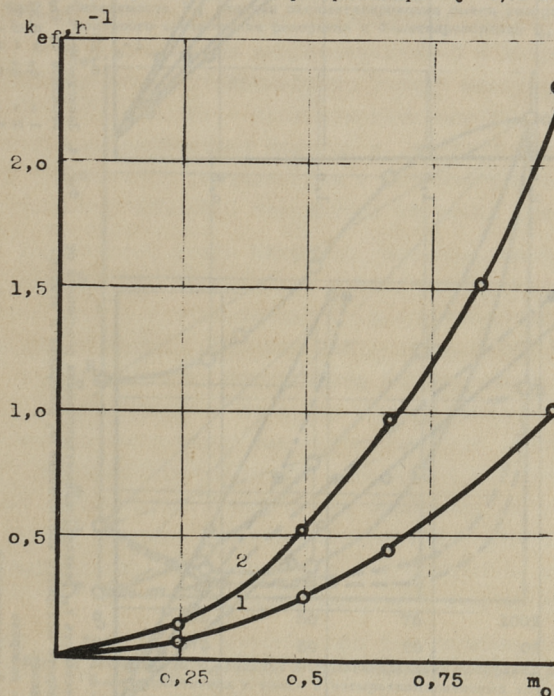
1 - 5-метилрезорцин при  $m_0 = 0,5$

2 - 5-метилрезорцин при  $m_0 = 0,25$

3 - резорцин при  $m_0 = 0,5$

4 - смесь резорцина и 5-метилрезорцина при  $m_0 = 0,75$  и  $q_0 = 2$

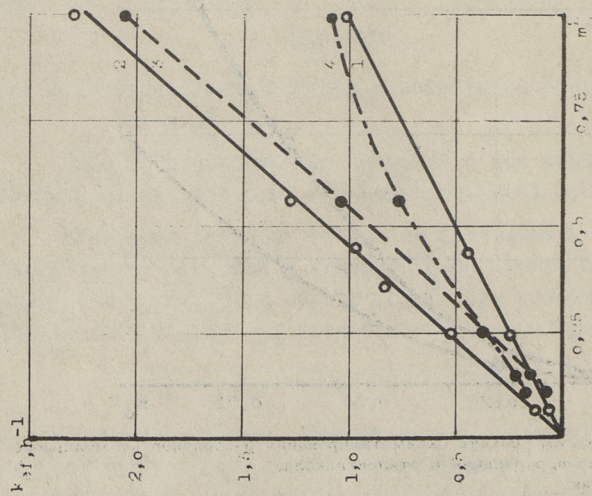
5 - смесь резорцина и 5-метилрезорцина при  $m_0 = 0,75$  и  $q_0 = 0,5$



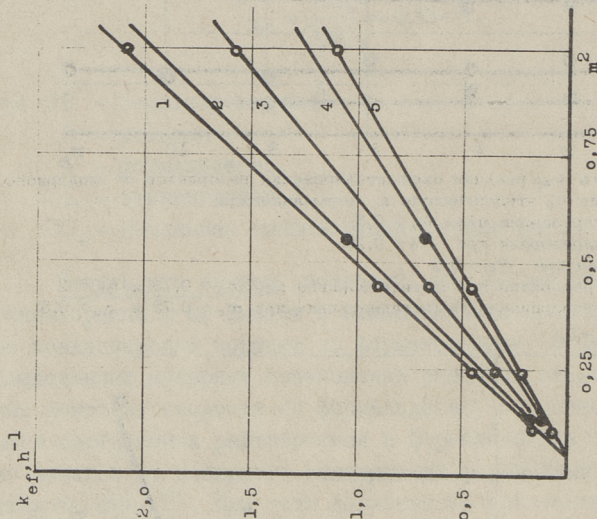
Фиг. 2. Зависимость  $k_{ef}$  реакции оксиметилирования резорцинов от молярного соотношения  $m_0$  резорцина и этиленгликоля.

1 - резорцин

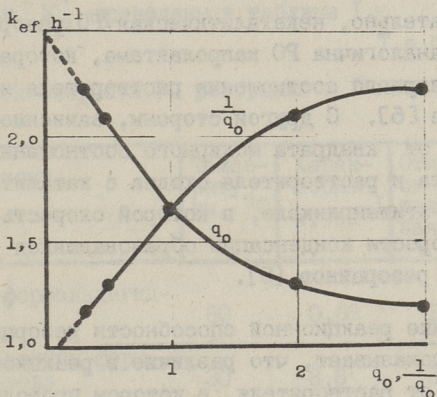
2 - 5-метилрезорцин



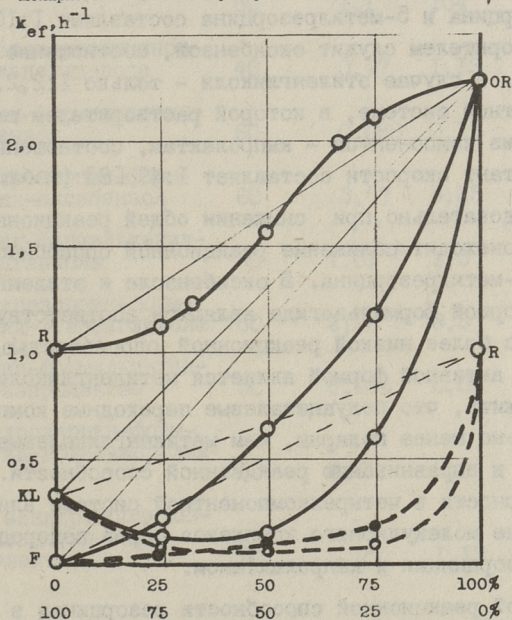
Фиг. 3. Зависимость  $k_{ef}$  реакции оксиметилирования резорцинов от квадрата молярного соотношения  $m_0$  резорцина и этиленгликоля.  
 1 - резорцин  $\frac{[R]_0}{[G]_0} = 0,25$   
 2 - 5-метилрезорцин  $\frac{[R]_0}{[G]_0} = 0,25$   
 3 - смесь резорцина и 5-метилрезорцина при  $\frac{[R]_0}{[G]_0} = 0,25$   
 4 - смесь резорцина и 5-метилрезорцина при  $\frac{[R]_0}{[G]_0} = 0,25$



Фиг. 4. Зависимость  $k_{ef}$  реакции оксиметилирования смеси резорцинов от квадрата молярного соотношения  
 1 -  $q_0 = 0,38$  4 -  $q_0 = 2$   
 2 -  $q_0 = 0,5$  5 -  $q_0 = 3$   
 3 -  $q_0 = 1$



Фиг. 5. Зависимость  $k_{ef}$  реакции оксиметилирования смеси резорцинов от мольного соотношения резорцина и 5-метилрезорцина  $q_0$  и  $1/q_0$ .



Фиг. 6. Зависимость  $k_{ef}$  реакции оксиметилирования резорцина и 5-метилрезорцина в трех- и четырехкомпонентных системах (в этиленгликоле).

- R - резорцин
- OR - 5-метилрезорцин
- K - капролактам
- F - оксибензол

$$k_q = 2,5 - 0,84 q_0, \text{ если } q_0 = 0,33 - 1$$

$$k_q = 0,94 - 0,72 \frac{1}{q_0}, \text{ если } q_0 = 1 - 3.$$

Следовательно, некаталитическая РО резорцинов в этиленгликоле аналогична РО капролактама, которая также не зависит от молярного соотношения растворителя и формальдегида в системе [6]. С другой стороны, зависимость константы скорости РО от квадрата молярного соотношения реагирующего компонента и растворителя сходна с каталитической РО резорцина в этиленгликоле, в которой скорость реакции зависит от скорости конденсации образовавшихся метилольных производных резорцинов [5].

Сравнение реакционной способности резорцина с 5-метилрезорцином показывает, что различие в реакционной способности зависит от растворителя, в котором проводится РО. В водном растворе соотношение характерных констант скорости для резорцина и 5-метилрезорцина составляет 1:104 [3]. Когда растворителем служит оксибензол, соотношение составляет 1:41 [7], в случае этиленгликоля - только 1:2,2. В четырехкомпонентной системе, в которой растворителем служит вода и одним из компонентов - капролактама, соотношение характерных констант скорости составляет 1:49 [8] (табл. I).

Следовательно, при снижении общей реакционной способности происходит сближение реакционной способности резорцина и 5-метилрезорцина. В оксибензоле и этиленгликоле активной формой формальдегида являются соответствующие полуацетали с более низкой реакционной способностью, в водном растворе активной формой является метиленгликоль. Можно предположить, что полуацетальные переходные комплексы РО значительно менее полярны, чем метиленгликолевые, что и приводит к выравниванию реакционной способности. На снижение полярности в четырехкомпонентной системе влияет и возникновение молекулярного комплекса через водородные связи между резорцинами и капролактамом.

Мерой реакционной способности резорцинов в реакции РО является характерная константа скорости, но реальная скорость реакции, особенно в концентрированных системах, описывается эффективной (экспериментальной) константой скорости, которая в воде и оксибензоле находится в сле-

дующей зависимости от молярных соотношений [8]:

$$k_{\text{эф}} = k(n_0 - K_a)(m_0 - K'_a). \quad (3)$$

Значения  $K_a$  и  $K'_a$  приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Константы скорости РО резорцина и 5-метилрезорцина

№	Системы	Температура, °С	Характерная k, час <sup>-1</sup>	Относительная k	$K_a$	$K'_a$
I	Резорцин-формальдегид-вода	60	0,68	I	-5,5	0,06
2	5-Метилрезорцин-формальдегид-вода	30	8,8	I3	2,0	0,1
		40	17,7	26	2,5	0,09
		60	71,1	104		
3	Смесь алкилрезорцинов-формальдегид-вода	40	0,77	1,13	-5,2	0,05
4	Резорцин-формальдегид-оксипензол	60	0,088	0,13	-4,4	-0,44
5	5-Метилрезорцин-формальдегид-оксипензол	60	3,57	5,25	-3,5	0,08
6	Резорцин-формальдегид-этиленгликоль	60	1,01 <sup>x)</sup>	1,5		
7	5-Метилрезорцин-формальдегид-этиленгликоль	60	2,25 <sup>x)</sup>	3,3		
8	Резорцин-формальдегид-вода-капролактам	50	0,054	0,08		
9	5-Метилрезорцин-формальдегид-вода-капролактам	50	2,68	3,9		
10	Смесь алкилрезорцинов-формальдегид-вода-капролактам	50	0,77	1,13		

x) значение k определено в области, в которой оно не зависит от молярного соотношения  $n_0$ .

Поскольку константы  $K_a$  и  $K'_a$  для РО резорцина и 5-метилрезорцина неодинаковы, различны и концентрационные зависимости  $k_{ef}$ . Так, соотношение  $k_{ef}$  в оксибензоле при  $n_0=3$  и  $m_0=0,25$  составляет только 1:9, а при  $n_0=3$  и  $m_0=0,5$  уже 1:16 (для  $k$  соответственно 1:41). При проведении РО в этиленгликоле такое различие отсутствует, поскольку  $k_{ef}$  зависит только от молярного соотношения  $m_0$ . Несмотря на это обстоятельство, зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения  $m_0$  для смесей резорцина с 5-метилрезорцином имеет поправочный коэффициент и  $q_0$  не является линейным.

Следовательно, скорость РО смесей резорцинов не может быть определена сложением скоростей для отдельных компонентов, а для определения скорости РО смесей недостаточно предварительного знания уравнений, определяющих скорости РО отдельных компонентов. На фиг. 6 приведены зависимости эффективных констант скорости РО резорцина и 5-метилрезорцина в этиленгликоле в четырехкомпонентных системах от содержания реагирующих компонентов. Замедляющее влияние капролактама понятно по причине возникновения вышеупомянутых молекулярных комплексов. Причиной замедляющего действия оксибензола может оказаться склонность фенолов и резорцинов к образованию ассоциатов через водородную связь. Оксибензол, который при данных условиях практически не реагирует с формальдегидом, блокирует атом водорода гидроксильных групп резорцинов, вследствие чего уменьшается подвижность водорода. При образовании аналогичного ассоциата в смеси резорцинов избыток резорцина уменьшает, а избыток 5-метилрезорцина увеличивает эффективную константу скорости.

Приведенные примеры объясняют малое значение константы скорости РО смеси сланцевых алкилрезорцинов, содержащих 46,8 % 5-метилрезорцина (табл. I) [9]. Присутствие образователя молекулярного комплекса (капролактама) дополнительно уменьшает константу скорости РО всей смеси и одновременно выравнивает реакционные способности различных резорцинов, позволяя технологическое использование сложной смеси [10].



## Выводы

1. Исследована некаталитическая реакция оксиметилирования резорцина, 5-метилрезорцина и их смесей в этиленгликоле.

2. Представлено уравнение для вычисления скорости реакции оксиметилирования смеси резорцинов.

3. Установлено снижение и выравнивание реакционной способности резорцина и 5-метилрезорцина в реакции оксиметилирования в следующем ряду растворителей: вода → оксибензол → этиленгликоль.

## Л и т е р а т у р а

1. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Тальвик А.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 311, с. 115-125.

2. Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р., Аарна А.Я. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1969, № 270, с. 29-39.

3. Christjanson, P., Kiisler, K. - Kemia-Kemi, 1980, 7, p. 264-265.

4. Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 311, с. 33-41.

5. Кальвик Р.Л., Кийслер К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 57-65.

6. Кийслер К.Р., Карус Р.Л. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 35-43.

7. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 3-14.

8. Аарна А.Я., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г., Рейспере А.А., Сиймер К.Ю. - III научная конференция "Сланцевые алкилрезорцины, их выделение и применение", г. Кохтла-Ярве, 1972, с. 11-13.

9. Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 311, с. 43-56.

10. А.с. 183382 (СССР)-Опубл. В В.И., 1966, № 13.

K. Kiisler,  
A. Reispere

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation XVI  
Kinetics of the Concurrent Hydroxymethylation  
of Resorcinol and 5-Methylresorcinol

Summary

Kinetics of non-catalytic reaction of hydroxymethylation of resorcinol, 5-methylresorcinol and of their mixture in the solution of ethylene glycol has been studied. Equations to calculate the reaction rates are presented. Reactivities of resorcinol and 5-methylresorcinol in the reaction with formaldehyde in various solvents have been compared. It has been found that reactivities of these resorcinols decrease and level in solvents in the following order: water  $\rightarrow$  hydroxybenzene  $\rightarrow$  ethylene glycol.

## НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение ХУП

Оценка достоверности параметров реакции оксиметилирования

Решение задач химической кинетики часто приводит к применению метода нелинейной регрессии. В связи с развитием методов оптимизации данная задача успешно решается на ЭВМ. Однако неполностью решенной проблемой осталось определение достоверности найденных параметров. В литературе приведенные данные обычно ограничиваются представлением доверительной области для двух параметров [1]. Известно, что с увеличением числа параметров задача значительно усложняется. Ниже рассматривается оценка достоверности при многопараметровой задаче нелинейной регрессии на примере анализа результатов реакции оксиметилирования (Р0).

В [2] была приведена методика определения доверительной области для трех неизвестных параметров Р0. В [3] была представлена более совершенная модель Р0, по которой эффективная константа скорости Р0 описывается формулой:

$$k_{ef} = k \frac{(m_0 - K'_a)}{M} \frac{K \frac{n_0 - K_a}{N} + 1 - \sqrt{\left[ K \left( \frac{n_0 - K_a}{N} + 1 \right) + 1 \right]^2 - 4K^2 \frac{n_0 - K_a}{N}}}{2K}, \quad (I)$$

где  $k_{ef}$  - эффективная константа скорости,

$m_0, n_0$  - начальные молярные соотношения компонентов,  
 $K_a, K'_a, N, M, k, K$  - параметры Р0 (подробнее см. [3]).

Там же приведены определенные на основе экспериментальных данных значения для  $N, k$  и  $K$  при фиксированных величинах  $K_a, K'_a$  и  $M$ . В данной работе на основе экспериментальных данных [3] был проведен регрессионный анализ для одновременно-

го определения всех параметров  $P_0$ , кроме  $M$ . Так как в уравнении (I) параметры  $k$  и  $M$  между собой линейно связаны и одновременное определение их невозможно, все расчеты были проведены при фиксированном значении  $M = 1,1972$ . Решение задачи нелинейной регрессии сводится к определению минимума суммы квадратов отклонений  $S$  в зависимости от параметров по формуле:

$$\sum_{i=1}^n [y_{\text{эксп},i} - f(b_r, x_{j,i})]^2 = S, \quad (2)$$

где  $y_{\text{эксп},i}$  - значения экспериментальных точек,  
 $f(b_r, x_{j,i})$  - расчетная функция,  
 $b_r$  - параметры, определяемые регрессионным анализом ( $r$  - индекс параметра),  
 $x_{j,i}$  - значения аргумента ( $j$  - индекс аргумента),  
 $n$  - количество экспериментальных точек,  
 $S$  - сумма квадратов отклонений.

В настоящей работе для определения минимума  $S$  был использован метод Г. Бекгама [4], являющийся более эффективным для решения подобных задач. Программы для ЭВМ были составлены на языке FORTRAN.

При анализе полученных результатов выяснилось, что из исходных экспериментальных данных (см. [3], табл. I) три точки (№ 3, 15 и 23) имеют значительно большие относительные отклонения, по сравнению с остальными. Как показали расчеты, проведенные по разным вариантам (см. табл. I), исключение этих точек (вариант III) приводит к значительному снижению остаточной дисперсии. Учитывая это обстоятельство, в дальнейшем исходили из III варианта расчета.

Как видно из табл. I, разные параметры в зависимости от варианта имели различные изменения. Для получения более четкого представления о точности найденных параметров были определены их доверительные интервалы. При этом исходили из следующего. Из доверительного интервала для дисперсии [4] можно, как было показано в [2], определить с заданной достоверностью возможную максимальную величину суммы квадратов отклонений:

$$S_q \leq \frac{S_{\text{opt}} n}{\chi^2_{q,m}}, \quad (3)$$

где  $S_q$  - возможная максимальная сумма квадратов отклонений при заданном уровне достоверности;  
 $S_{opt}$  - найденная минимальная сумма квадратов отклонений (в точке оптимума);  
 $\chi^2_{q,m}$  - значение  $\chi^2$  критерия при достоверности  $q$  и степени свободы  $m$ .

Т а б л и ц а I

Значения параметров  $P_0$  при разных вариантах расчета

Параметр	I вариант	II вариант	III вариант
N	18,6	16,41	15,36
k	6,16	6,22	6,11
K	13,2	7,53	7,05
$K_a$	-2,614	-2,01	-1,64
$K'_a$	0,2028	0,1869	0,1818
M	1,1972	1,1972	1,1972
Число экспериментальных точек	46	46	43
Сумма квадратов отклонений	0,179	0,155	0,0876
Остаточная дисперсия	0,0631	0,0587	0,0457

I вариант - определение  $N$ ,  $k$ ,  $K$  при фиксированных  $K_a$ ,  $K'_a$  и  $M$   
(результаты работы /3/)

II вариант - определение  $N$ ,  $k$ ,  $K$ ,  $K_a$ ,  $K'_a$  на основе 46 экспериментальных точек

III вариант - определение  $N$ ,  $k$ ,  $K$ ,  $K_a$ ,  $K'_a$  на основе 43 экспериментальных точек.

Для нахождения доверительного интервала нужно определить максимальные и минимальные значения данного параметра, удовлетворяющие неравенство:

$$\sum_{i=1}^n [y_{\text{эксп},i} - f(b_n, x_{j,i})]^2 \leq S_q. \quad (4)$$

В данной работе для этой цели был использован метод шагового поиска. При этом на каждом шагу варьирования были определены комплекты остальных параметров с помощью метода Г. Бекгама. Найденные доверительные интервалы представлены в табл. 2. Комплекты остальных параметров, соответствующие крайним значениям исследуемого параметра, приведены в тех же столбцах таблицы 2.

Учитывая разницу в масштабах, нужно при сравнении точности параметров исходить из относительных доверительных интервалов, т.е. выразить возможные отклонения в процентах от оптимального значения параметра. Самыми точными можно считать значения  $k$  и  $K'_d$ , а самыми неточными  $K$  и  $K_d$ .

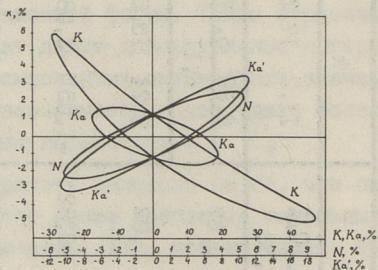
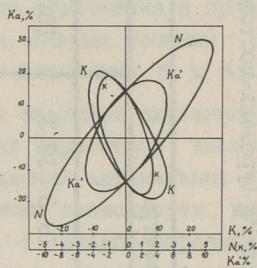
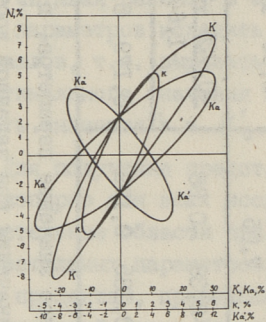
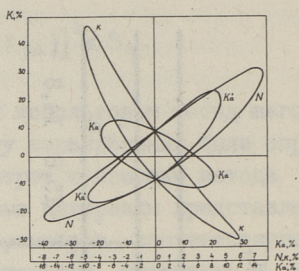
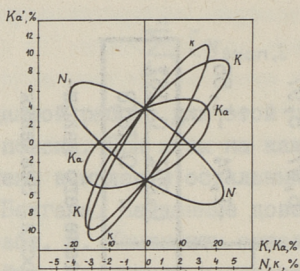
Для получения представления о взаимной связанности были попарно для всех исследованных параметров вычислены доверительные области при фиксированных оптимальных значениях остальных параметров. Полученные зависимости, выраженные в процентах, приведены на фиг. 1. Эллипсообразные графики по своей форме близки к графикам доверительных областей, получаемым при линейной регрессии. Исключением является параметр  $K$ , который в комбинациях с другими имел графики более искаженной формы. Точки пересечения графиков с осями координат дадут доверительные интервалы данного параметра при фиксированных оптимальных значениях остальных. Представленные зависимости подтвердили более высокую точность определения параметров  $k$  и  $K'_d$ .

Следует обратить внимание на то, что оценка точности параметров зависит кроме комплекта начальных данных и от математической модели. Так, использование более совершенной модели значительно может влиять на получаемые значения параметров. При этом требуется провести новую статистическую оценку их достоверности. Важность такой оценки наглядно показана в результатах данной работы, в которой при очень высокой точности описания эксперимента с помощью расчетной модели некоторые параметры определены относительно менее точно по сравнению с остальными.

Доверительные интервалы для параметров P0 (уровень достоверности 90%,  
III вариант расчета)

Параметры	Параметры					
	N	k	K	K <sub>a</sub>	K' <sub>a</sub>	
N	<u>18,8</u> 10,1 15,36	11,2 17,1	18,3 10,3	10,7 18,6	15,8 14,8	
k	5,89 6,67	<u>6,80</u> 5,67 6,11	5,76 6,73	6,52 5,89	6,25 5,99	
K	16,4 2,02	2,24 15,5	<u>19,7</u> 1,98 7,05	2,53 15,2	8,07 5,97	
K <sub>a</sub>	-2,59 -0,82	-1,05 -2,08	-2,38 -0,88	<u>-0,728</u> -2,65 -1,64	-1,74 -1,55	
K' <sub>a</sub>	0,185 0,179	0,184 0,175	0,185 0,179	0,179 0,184	<u>0,201</u> 0,161 0,1818	

Примечание: В знаменателе приведено оптимальное значение параметра, в числителе его максимальные и минимальные возможные значения при заданной достоверности. Значения других параметров, отвечающих крайним возможным значениям данного параметра, приведены в этом же столбце.



Фиг. 1. Взаимная статистическая связанность параметров. Доверительные области для отдельных пар параметров при фиксированном оптимальном значении остальных. Уровень достоверности 90%.



## Выводы

1. На основе данного комплекта начальных данных приведены оптимальные значения и доверительные интервалы для параметров использованной математической модели кинетики реакции оксиметилирования.

2. Показана взаимная статистическая зависимость значений параметров математической модели реакции оксиметилирования.

3. На основе данного комплекта начальных данных и данной модели реакции статистически более точно определены параметры  $k$  и  $K'_d$ , а относительно неточно  $K$  и  $K_d$ .

## Л и т е р а т у р а

1. Щербак ова Э.С., Г о л ь д ш т е й н И.П., Г у р ь я н о в а Е.И. - Успехи химии, 1978, вып. 12, с. 2134-2159.

2. С т а р к о п ф Ю.А., К и й с л е р К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1974, № 356, с. 133-137.

3. К и й с л е р К.Р., С т а р к о п ф Ю.А., Р е й с - п е р е А.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 41-49.

4. С м и р н о в Н.С., Д у н и н - Б а р к о в с к и й И.В. - Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. М., Наука, 1965.

5. Р е с к х а м G. - The Computer Journal, 1970, 13, 4, p. 418-420.

J.-A. Starkopf,  
H. Jokk

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation XVII  
Estimation of Confidence of the Hydroxymethylation  
Reaction Parameters

Summary

Values and confidence limits of the hydroxymethylation reaction parameters determined by the nonlinear regression analysis are presented. The method used enables to estimate the numerical precision of parameters obtained and relationships between them in the case of multiparameter nonlinear regression. In the case of given set of initial data, parameters  $k$  and  $K'_a$  of hydroxymethylation reaction are determined with a better accuracy than parameters  $K$  and  $K_a$ .

П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёзель,  
Х.Э. Раудсепп

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОКСИМЕТИЛФЕНОЛОВ С РЕЗОРЦИНАМИ

В практике производства атмосферостойких деревянных несущих клееных строительных конструкций незаменимыми клеями стали фенолрезорцинформальдегидные сополиконденсаты [1], которые являются продуктами двухступенчатой поликонденсации формальдегида с фенолом и резорцином [напр. 2]. В связи с высокой ценой резорцина все изыскания в направлении расширения сырьевой базы высокореактивных резорцинов для синтеза вышеназванных олигомеров являются весьма актуальными. Например, используются природные таннины резорциново-флавоноидной структуры [3] и сланцевые алкилрезорцины [4].

В связи со сложностью объекта и аналитическими трудностями имеется мало информации о химии фенолрезорцинформальдегидных смол, несмотря на их широкое практическое применение. Была сделана попытка по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  оценить количественное соотношение различных структурных элементов в ацетилированных фенолрезорцинформальдегидных смолах [5]. Для определения содержания фенола и резорцина в этих смолах были применены каталитическое термометрическое титрование [6] и инфракрасная спектрометрия [7]. Для охарактеризования продукта поликонденсации промежуточной смеси оксиметилфенолов с 5-метилрезорцином успешно была применена спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  совместно с жидкостной хроматографией [8]. Выяснилось, что преимущественно образуются соолигомеры с о,4'-метиленовыми группами (52 % от общего формальдегида). Оксиметильные группы, метиленовые группы гомополиконденсации 5-метилрезорцина и 2-замещенного 5-метилрезорцина в продукте присутствуют в ничтожных количествах.

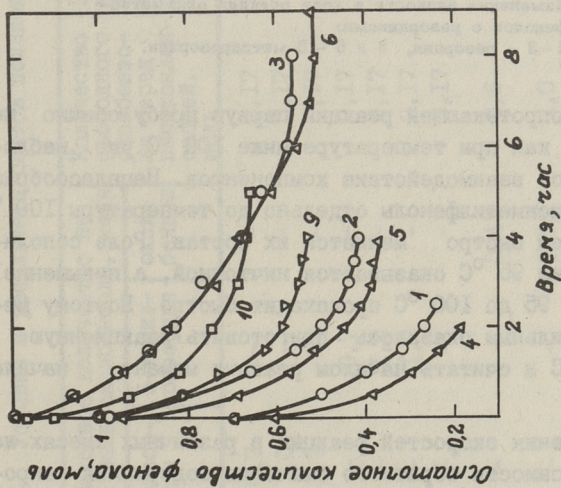
Основным технологическим приемом при синтезе фенолрезорцинформальдегидных смол является сополиконденсация предварительно изготовленных в щелочной среде оксиметилфенолов с резорцином или со смесью сланцевых алкилрезорцинов, содержащих в качестве основного компонента 5-метилрезорцин. Оценка сравнительной реакционной способности этих резорцинов для реальных технологических условий является весьма важной. Соответствующие результаты приводятся в настоящем сообщении.

Экспериментальные данные. Оксиметилфенолы синтезировали из оксибензола и формалина при молярном соотношении оксибензол - формальдегид 1:1,5, температуре 65 °С и содержании едкого натра 1,67 % в течение 8 часов. Остаточное содержание оксибензола составляло 7,2 % и формальдегида 0,4 % в смеси. Оксиметилфенолы перемешивали с резорцином, 5-метилрезорцином или фенолом при температуре 20 °С и за 5 - 7 минут доводили до кипения. Реакцию проводили при кипении реакционной смеси (100 °С).

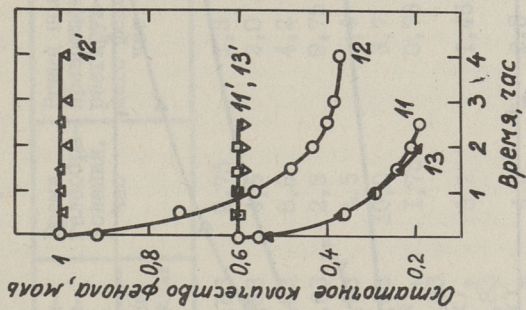
В ходе реакции пробы отбирали с момента кипения до гелеобразования смолы. К 100 вес.ч. пробы смолы добавляли 40 вес.ч. этилового спирта. Содержание резорцина, 5-метилрезорцина и оксибензола определено методом тонкослойной хроматографии, описанным нами ранее [9]. Вязкость проб определяли вискозиметром ВПЖ-1 при температуре 50 °С.

Исследование реакции поликонденсации проводили, добавляя к оксиметилфенолам резорцин (табл. I, опыты I-3), 5-метилрезорцин (опыты 4-6), оксибензол (опыты 7-10), оксибензол и резорцин (опыты II и I2), оксибензол и 5-метилрезорцин (опыт I3).

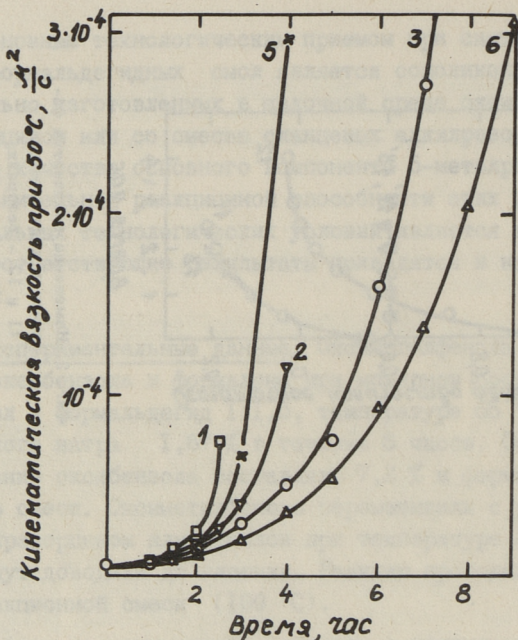
На фиг. 1 приведено изменение количества резорцинов (опыты I-6) и добавочного оксибензола (опыты 9 и 10) в ходе реакции поликонденсации. На фиг. 2 показан ход реакции резорцинов в присутствии добавочного оксибензола с оксиметилфенолами (опыты II-13). Изменение вязкости некоторых реакционных смесей изображено на фиг. 3. В табл. I приведено количество прореагировавшего фенола в последней пробе перед образованием геля, время гелеобразования, время полупревращения реагирующего фенола и условная константа скорости.



Фиг. 1. Изменение количества фенолов в ходе реакции:  
 1-3 - резорцин, 4-6 - 5-метилрезорцин,  
 9 и 10 - оксибензол.



Фиг. 2. Изменение количества фенолов в ходе реакции:  
 11 и 12 - резорцин,  
 13 - 5-метилрезорцин,  
 11'-13' - оксибензол.



Фиг. 3. Изменение вязкости в ходе реакции оксиметилфенолов с резорцинами:  
1-3 - резорцин, 5 и 6 - 5-метилрезорцин.

При быстропротекающей реакции первую пробу обычно не учитывали, так как при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$  уже наблюдается некоторое взаимодействие компонентов. Нецелесообразно нагревать оксиметилфенолы отдельно до температуры  $100^{\circ}\text{C}$ , так как при этом быстро меняется их состав. Роль сополиконденсации ниже  $95^{\circ}\text{C}$  оказывается ничтожной, а повышение температуры от  $95$  до  $100^{\circ}\text{C}$  происходит быстро. Поэтому методически правильным оказалось приготовить реакционную смесь при  $20^{\circ}\text{C}$  и считать началом реакции момент начала кипения.

Для сравнения скоростей реакции в различных смесях исходили из зависимости обратного значения содержания непрореагировавшего фенола от времени.

Используя молярные соотношения реагирующих компонентов (оксиметилфенолы и фенолы) скорость реакции можно определить по уравнению:

Условия и результаты опытов поликонденсации оксиметилфенолов с фенолами

Номер опыта	Исходное количество на I моль оксибензола, моль		Количество свободного оксибензола перед поликонденсацией, моль	Прореагировавшее количество перед образованием геля, моль		Время гелеобразования, час	Время полупревращения реагирующего фенола, час	к усл.-I час <sup>-1</sup>
	резорцин	5-метилрезорцин		резорцин	5-метилрезорцин			
I	0,7	-	0,17	0,46	-	2,75	1,3	0,22
2	1,0	-	0,17	0,56	-	4,5	2,0	0,21
3	1,2	-	0,17	0,64	-	8,8	4,2	0,12
4	-	0,7	0,17	-	0,51	2,3	0,75	0,39
5	-	1,0	0,17	-	0,62	4,5	1,4	0,30
6	-	1,2	0,17	-	0,68	10,0	3,7	0,13
7	-	-	0,17	-	-	1,75	0,73	0,10
8	-	-	0,6	-	-	3,2	1,45	0,17
9	-	-	1,0	-	-	4,3	2,5	0,17
10	-	-	1,17	-	-	6,0	2,4	0,20
11	0,6	-	0,6	0,41	-	3,0	0,9	0,28
12	1,0	-	1,0	0,63	-	4,3	1,4	0,29
13	-	0,6	0,6	-	0,41	2,5	0,9	0,28

х) прореагировавшее во второй стадии (при 100°C)

$$V_0 = k_{\text{усл.}} \frac{M}{R}, \quad \text{откуда} \quad k_{\text{усл.}} = \frac{0,5}{\tau_{\frac{1}{2}}} \frac{R}{M},$$

где  $k_{\text{усл.}}$  - условная константа скорости реакции,  
 $\frac{R}{M}$  - начальное молярное соотношение фенола и оксиметилфенолов (по данным анализа ЯМР  $M = 1,2$ ),  
 $\tau_{\frac{1}{2}}$  - время полупревращения реагирующего фенола.

Обсуждение результатов. Сложность изучаемых систем, а именно технологические концентрации, многофункциональность резорцинов и оксибензола и, следовательно, возможность протекания нескольких реакций не позволяет сделать существенных теоретических выводов. Тем не менее, определенные значения условной константы скорости реакции оксиметилфенолов с резорцином (опыты 1-3) и 5-метилрезорцином (опыты 4-6) показывают некоторое преимущество реакционной способности 5-метилрезорцина (в 1,1-1,8 раза). При больших количествах резорцинов (опыты 3-6) скорости даже равны. Это несравнимо с реакцией оксиметилирования резорцинов, в которой реакционная способность 5-метилрезорцина значительно выше - примерно в сто раз [10].

Несмотря на различное исходное количество резорцинов (от 0,7 до 1,2 моля), прореагировавшее количество колеблется в более узких пределах (0,46-0,64 моля резорцина и 0,51 - 0,68 моля 5-метилрезорцина). По форме кривых на фиг. 1 дальнейшего реагирования резорцинов ожидать нелогично. Учитывая также неизменяющееся содержание свободного оксибензола в ходе сополиконденсации, общее соотношение связанного формальдегида к прореагировавшему количеству фенольных компонентов составляет 1-1,1.

Резкое увеличение вязкости (см. фиг. 3) при незаметном изменении количества резорцинов объясняется их многофункциональностью. Последняя подтверждается и данными анализа ЯМР  $^{13}\text{C}$  [8], согласно которым при прореагировании 0,6 моля 5-метилрезорцина в реакционной смеси не содержится оксиметильных групп, и 5-метилрезорцин оказывается в основном двухзамещенным в равных положениях. Этим объясняется форма кривых расходования резорцинов, где первыми точками определенная по условной константе скорости часть характеризует реакцию монозамещения резорцинов с оксиметилфенолом, и



дальнейшее замедление их реагирования связано с повторным замещением. Значение имеют, видимо, и различная реакционная способность оксиметильных групп в оксиметилфенолах и гомополиконденсация последних.

Более высокая скорость реакции добавочного оксибензола с оксиметилфенолами (опыт I0) по сравнению с резорцинами (опыты 3 и 6) объясняется различным водородным показателем (9,3 и 8,5-8,7 соответственно). Меньшее расходование оксибензола (0,47-0,5I моля) по сравнению с резорцинами (0,62-0,68 моля) указывает на гомополиконденсацию оксиметилфенолов без участия оксибензола. Определяющей становится последняя реакция при уменьшении количества добавляемого оксибензола в опытах от I0 до 7 (начальная скорость оксиметилфенолов), где постепенно повышается pH (опыт 7 - 9,9) и увеличивается соотношение связанного формальдегида к прореагировавшему количеству оксибензола (от I,12 до I,6). Следовательно, в увеличении скорости поликонденсации, доказанном сокращением времени гелеобразования, реакция при участии добавочного оксибензола (в опыте 7 только 0,II моля) играет второстепенную роль.

В опытах II-I3, где созданы равные условия для реагирования оксибензола и резорцинов с оксиметилфенолами показано, что оксибензол в реакции практически не участвует (фиг. 2). Это обстоятельство ставит под сомнение протекание реакции гомополиконденсации оксиметилфенолов в присутствии резорцинов. Еще раз подчеркивается равная реакционная способность резорцина и 5-метилрезорцина с оксиметилфенолами, чему, видимо, способствует оксибензол как растворитель.

### Выводы

1. Исследована реакция резорцина и 5-метилрезорцина с оксиметилфенолами в присутствии щелочного катализатора.
2. По скорости реагирования резорцинов оценена относительная реакционная способность резорцина и 5-метилрезорцина в реакции с оксиметилфенолами.
3. Приводится обоснование для описания хода сополиконденсации резорцинов с оксиметилфенолами.

4. Показано, что свободный оксибензол в реакции резорцинов с оксиметилфенолами не участвует.

#### Л и т е р а т у р а

1. В г а в с е l l Т.Е. - Adhesives Age, 1976, 12, р. 57-59.

2. Патент США № 3492263.

3. P i z z i А., R o u x D.G. - Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22, р. 1945-1954.

4. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф., С т а р к о п ф Ю.А. - Тезисы докладов координационного совещания по фенопластам. Кемерово, 1981.

5. A n d e r s o n R., H a i n e s A.H., S t a r k B.P. - Angew. Makromol. Chemie, 1972, 26, р. 171-176.

6. G r e e n h o w E.J., S h a f i A.A. - Angew. Makromol. Chemie, 1976, 53, р. 187-196.

7. C h o w S., S t e i n e r P.R. - Holzforschung, 1978, 32, р. 120-122.

8. Л и п п м а а Х.В., С и й л а т с В.Х., К р и с т ь я н с о н П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 15-27.

9. Р а у д с е п п Х.Э., К а п с Т.К., К р и с т ь я н с о н П.Г., - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 61-66.

10. C h r i s t j a n s o n P., K i i s l e r K. - Kemia-Kemi, 1980, 7, 5, р. 264-265.

P. Christjanson,  
A. Köösel,  
H. Raudsepp

Polycondensation of Hydroxymethylphenols  
with Resorcinols

Summary

The reaction of resorcinol and 5-methylresorcinol with the mixture of hydroxymethylphenols in the presence of alkaline catalysts has been studied. In dependence upon the initial molar ratio of resorcinols to phenol (from 0.7 to 1.2 moles), the degree of conversion varies in the limits from 0.46 to 0.64 moles for resorcinol and from 0.51 to 0.68 moles for 5-methylresorcinol respectively. From the reaction rates, it has been found that the reactivity of 5-methylresorcinol exceeds that of resorcinol by 1.1 to 1.8 times.



Seinosuke Horiki (Nagoya Oilchemical Co.)

Takuzo Mori (Aichi Prefectural Nagoya-Nishi  
High School)

GELATION TIME OF RESORCINOL RESINS AND ITS  
PROLONGATION BY "POURING-MORE" TECHNIQUE

Summary

The empirical formula of viscosity change by Borosgyevi et al. was analysed, and from its integrated form the "gelation time"  $T$  was defined. Using  $\tau$ , defined as "residual ratio of time till gel point" after time  $t$

$$\tau = (T - t)/T$$

it was shown that the given integral formula can be expressed simply as follows:

$$\eta = \eta_0 / \tau^{\left(\frac{1}{\alpha-1}\right)}$$

where  $\eta$  is viscosity,  $\eta_0$  - initial viscosity,  $\alpha$  - constant ( $\alpha > 1$ ).

The gel time can be prolonged infinitely by repeated supplying of the fresh resin according to the consumption provided that curing process of the mixed resin will be uniform, and that Borosgyevi's kinetics of viscosity change holds for the system, i.e., gel time is finite and  $b$  ("residual ratio of old resin") has values

$$b < \tau^{\left(\frac{1}{\alpha-1}\right)}$$

This effect is called the "theory of pouring-more". The theory has proved to be in a good agreement with the experimental values for the curing reaction of DFK resins. The causes of

the discrepancies between the theory and practice are discussed.

## 1. Theory

### 1.1. Analysis of Borosgyevi's kinetics of the viscosity change

Borosgyevi et al. /1/ expressed the viscosity change for the curing reaction of phenol resins with the following empirical formula

$$\frac{d\eta}{dt} = k \eta^{\alpha} \quad (1)$$

where  $\eta$  is viscosity,  $t$  - reaction time,  $k$  and  $\alpha$  - constants.

For the case of  $\alpha \neq 1$  integration of the equation (1) gives

$$\frac{1}{\eta^{\alpha-1}} - \frac{1}{\eta_0^{\alpha-1}} = (\alpha-1)kt \quad (2)$$

if  $\eta = \eta_0$  at  $t = 0$ .

For the curing reaction of phenol resins the value of  $\alpha$  is determined to be about 1.4 (Fig. 1).

Starkopf /2/ reported the applicability of the equation (2) for the curing reaction of resorcinol resin ( $\Phi P-12$ ), resorcinol-alkylresorcinol resin ( $\Phi P-100$ ) and DFK resin (DFK-1AM).

The equation (2) is not always adequate for analysis of the formula (1), although it is convenient for determination of the constants  $k$  and  $\alpha$  from the values of  $t$  and  $\eta$ . Writing (2) as follows

$$\eta = \left\{ \eta_0^{1-\alpha} - (\alpha-1)kt \right\}^{\frac{1}{\alpha-1}}$$

then in the case of  $\alpha > 1$

$$\eta = \frac{1}{\left\{ \eta_0^{-(\alpha-1)} - (\alpha-1)kt \right\}^{\frac{1}{\alpha-1}}} \quad (3)$$

If in the above formula

$$\eta_0^{-(\alpha-1)} - (\alpha-1)kt = 0,$$

then  $\eta_0 = \infty$  holds, i.e., the equation (3) takes the following asymptotic form:

$$t = \frac{1}{(\alpha-1)k\eta_0^{(\alpha-1)}} \quad (4)$$

We have defined  $t$  as the "gel time"  $T$  of the system.

By transforming (3) into

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left\{1 - (\alpha-1)k\eta_0^{(\alpha-1)}t\right\}^{\frac{1}{\alpha-1}}} \quad (5)$$

and substituting (4) into (5) using  $T$ , (5) may be expressed as follows:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 - \frac{t}{T}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}}} = \frac{\eta_0}{\left(\frac{T-t}{T}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}}}, \quad (0 < t < T) \quad (6)$$

Now, by substituting

$$(T-t)/T = \tau, \quad (0 < \tau < 1)$$

( $\tau$  - "residual ratio of time till gel point"), (3) is expressed simply (Fig. 2) by the formula

$$\eta = \frac{\eta_0}{\tau^{\frac{1}{\alpha-1}}} \quad (7)$$

Expressing

$$p = \frac{1}{\tau^{\frac{1}{\alpha-1}}}, \quad (p > 1) \quad (8)$$

(7) is reduced to

$$\eta = \eta_0 p \quad \text{or} \quad \frac{\eta}{\eta_0} = p \quad (9)$$

And if we take

$$q = p - 1 \quad (10)$$

(7) is transformed to

$$\eta = \eta_0(1+q) \quad \text{or} \quad \frac{\eta}{\eta_0} = 1+q \quad (11)$$

Consequently,  $p$  is the "increase ratio of viscosity" of the system after time  $t$ , and  $q$  may be assumed as the "coefficient of viscosity increase"

## 1.2. Theory of "pouring-more"

In the system for which (7) is valid, viscosity change during the curing reaction can be calculated for the case where the amount of the fresh resin  $a$  is repeatedly supplied after the time interval  $t_0$ , and used in the mixture with the residual resin of amount  $b = (1 - a)$ .

The time consumed for supplying the fresh resin has been neglected in the calculation and it has been assumed that the fresh and the old resins mix instantly and (7) is valid for the mixed resin as well. We define  $a$  as "supply ratio of resin",  $b$  as "residual ratio of resin",  $b = 1 - a$ . The viscosity  $\eta'$  of the residual resin after time  $t_0$  is found from (7) by using the "residual ratio of time"  $\tau$ .

$$\eta = \frac{\eta_0}{\tau \left( \frac{1}{a-1} \right)} \quad (12)$$

From (8) and (10)

$$\eta' = \eta_0 p = \eta_0 (1 + q) \quad (13)$$

It is assumed that immediately after supplying the fresh resin the viscosity of the system is equal to the proportional mean value of the viscosities of the fresh and the old resins. So, the viscosity immediately after the 1st supply is

$$\eta_1 = \eta_0 a + \eta' b = \eta_0 a + \eta_0 b p = \eta_0 (1 + b q) \quad (14)$$

the viscosity immediately after the 2nd supply

$$\eta_2 = \eta_0 a + \eta_1' b = \eta_0 a + \eta_1 b p = \eta_0 \{1 + b q (1 + b p)\}$$

and the viscosity immediately after the  $n$ -th supply appears to be (vide addendum)

$$\eta_n = \eta_0 [1 + b q \{1 + (b p) + (b p)^2 + \dots + (b p)^{n-1}\}] \quad (15)$$



Now, if we take

$$r_n = 1 + (bp) + (bp)^2 + \dots + (bp)^{n-1} \quad (16)$$

then the following equation of the viscosity change for "pouring-more" technique is obtained

$$\eta_n = \eta_0 (1 + bq r_n) \quad (17)$$

Here  $r_n$  can be regarded as "correction factor based on the number of "pouring-more" operations" for the "coefficient of viscosity increase" immediately after the 1st supply, and it is determined by the value of  $bp$  as shown below.

In the case of  $bp = 1$  (16) becomes

$$r_n = n \quad (18)$$

and (17) takes the form

$$\eta_n = \eta_0 (1 + bq n) \quad (19)$$

i.e., each viscosity increment caused by residual resin is accumulated in proportion to numbers of "pouring-more" operations, and when  $n \rightarrow \infty$ , the viscosity becomes infinite,  $\eta_n \rightarrow \infty$  indicating the inclination of the system to gelation.

In the case of  $bp \neq 1$ , (16) can be transformed to

$$r_n = \frac{1 - (bp)^n}{1 - (bp)} \quad (20)$$

and if  $bp > 1$ , then  $r_n \rightarrow \infty$  for  $n \rightarrow \infty$ , thus from (17)  $\eta_n \rightarrow \infty$ , and it indicates the inclination of the system to gelation.

When  $0 < bp < 1$ ,  $(bp)^n \rightarrow 0$  for  $n \rightarrow \infty$ , then from (20)

$$r_\infty = \frac{1}{1 - bp} \quad (r_\infty > 1) \quad (21)$$

consequently from (17)

$$\eta_\infty = \eta_0 \left\{ 1 + bq \left( \frac{1}{1 - bp} \right) \right\} = \eta_0 \frac{a}{1 - bp} \quad (22)$$

i.e., only in the case of  $0 < bp < 1$ , the continuous repetition of the "pouring-more" operations secures the viscosity of the system to converge to the value given by (22).

Accordingly,  $bp = 1$  is the critical condition for gelation to take place in the system with repeated "pouring-more" operations and it appears to be the criterion to determine the possibility of prolongation of the gel time by "pouring-more-technique".

From the practical point of view, it is convenient to use

$$b = \tau \left( \frac{1}{\alpha - 1} \right) \quad (23)$$

which is derived from (8), instead of the relation  $bp = 1$ , and we have named it the "curve of critical residual ratio" (Fig. 3).

If  $b$  (the residual ratio of resin), or  $\tau$  (the residual ratio of time) are given,  $\tau_c$  or  $b_c$  can be calculated from (23). Here,  $\tau_c$  is the critical residual ratio of time for a given value of  $b$ ,  $b_c$  is the critical residual ratio of resin for a given value of  $\tau$ .

When both  $b$  and  $\tau$  are given and if  $b < \tau \left( \frac{1}{\alpha - 1} \right)$ , then the viscosity in the "pouring-more" system converges to the value given by (22), and the gel time of the system can be prolonged infinitely. The authors have named it the "theory of pouring-more".

## 2. Experimental

Viscosity changes during the curing reaction of the resin of following composition were measured at 30 °C:

DFK-9NB-K	40 pbw
37 % formalin	10 pbw
water	50 pbw

As a result, the validity of (7) has been confirmed, and the following equation has been obtained ( $\eta_0 = 7$  cps,  $\alpha = 1.4$ ,  $T = 3$  h):

$$\eta = \frac{\eta_0}{\tau^{2.5}}$$

The measurement of  $\eta_n$  for the case if the "pouring-more" of the fresh resin was carried out in every 0.5 h and the results obtained are shown in Figure 4. In this case  $\tau = 5/6$ , consequently, the calculated value of the critical residual ratio of resin  $b_c = 0.63$ .

Experiments indicated the formation of a small amount of gel particles in the case of  $b = 0.8$  at  $n \geq 6$ . A very small amount of gel particles formed if  $b = 0.7$  at  $n \geq 7$ , but at  $n \geq 8$  a viscosity decrease was observed, on the contrary to the calculation.

Even in the case of the critical value of  $b = 0.63$ , no remarkable increase in viscosity was observed, it converged to a certain value instead, and only with the increase of  $n$ , a small amount of gel particles was formed.

In the case of  $b = 0.6$ , formation of gel particles was not observed, and the viscosity converged to a certain value which was, however, less of the calculated value.

### 3. Discussion

Although experiments showed no gelation at  $b = 0.63$ , it appeared to be the critical point, because gel particles began to form with the increase of  $n$ . In general, with respect to viscosity change, especially to its converging value, considerable discrepancies were observed between experimental and theoretical values, the former being lower of the latter.

It can be supposed that one of the reasons for such a difference between theory and experiment may be caused by the differences between the assumed conditions for calculation and the experimental ones.

For example, the validity of (7) was assumed for the viscosity change of the uniformly curing mixture of the fresh and the old resin at the moment of "pouring-more" operation. But, it may be so that the viscosity increase of the fresh and the old resin proceeds independently.

Now, let  $t_0$  be the interval between each "pouring-more" operation and expressed as

$$t_0 = \frac{\tau}{n_0} \quad (24)$$

where  $n_0$  is an integer greater than or equal to 2.

Viscosity of the system at  $t = 0$

$$\eta_0$$

$$\text{at } t = t_0 \text{ (1st supply)} \quad \eta_0 a + \eta_1 b$$

$$\text{at } t = 2t_0 \text{ (2nd supply)} \quad \eta_0 a + \eta_1 a b + \eta_2 b^2$$

.....

$$\text{at } t = n_0 t_0 \text{ (} n_0 \text{-th supply)} \quad \eta_0 a + \eta_1 a b + \dots + \eta_{n_0} a b^{n_0-1} + \eta_{n_0} b^{n_0}$$

From (6)

$$\eta_{n_0} = \frac{\eta_0}{\left\{ \frac{\tau - n_0 \frac{\tau}{n_0}}{\tau} \right\}^{\left( \frac{1}{\alpha - 1} \right)}} = \infty$$

i.e., immediately after  $n_0$ -th supply, the system contains  $b^{n_0}$  amount of old resin which should have been gelled.

In the following table are presented the calculated amounts of gel particles that should have been formed in the system immediately after the  $n_0$ -th "pouring-more" operation at the critical residual ratio of resin  $b_c$  for each value of  $t_0$ , in

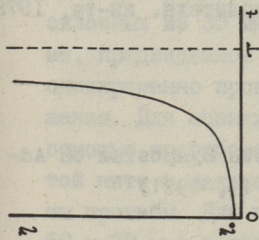


Fig. 1. Formula of Borosgyevi et al.

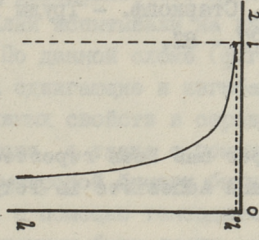


Fig. 2. Formula of Horiki and Mori

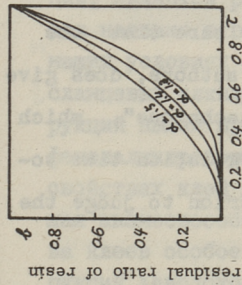


Fig. 3. Curve of critical residual ratio,  $b = \frac{1}{\alpha - 1}$ ,  $\alpha = 1.3 - 1.5$

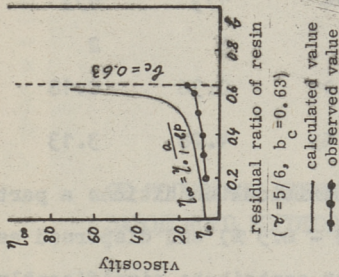


Fig. 5. Relation between converged value of viscosity and residual ratio of resin

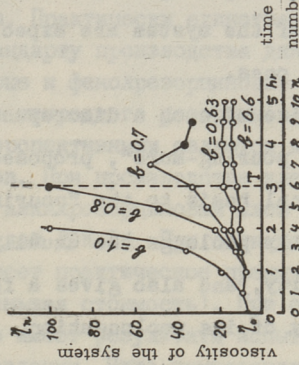


Fig. 4. Viscosity change of the system by "pouring-more" operations ( $\alpha = 1.4$ ,  $\eta_0 = 7$  cps,  $T = 3$  h) by "pouring-more" ( $t = 0.5$ ,  $b = 0.63$ )

● at these pts. gel particles appear

other words, at the moment when each system of departure (structuring resin fraction) would have been arrived at its gel time  $T$  ( $\alpha = 1.4$ ).

$t_0$	1/6	1/5	1/4	1/3	1/2
$n_0$	6	5	4	3	2
$b_c$	0.63	0.57	0.49	0.36	0.18
$b_c^{n_0} \times 100$	6.49	6.15	5.63	4.78	3.13

Assuming that under these critical conditions a part or all of the resin is gelled (3 - 6.5 %) and dispersed as fine particles, this part would not contribute significantly to the viscosity increase, and the observed values of the viscosity of the system are expected to be lower than the calculated ones.

In spite of such a discrepancy, it is sure that the "theory of pouring-more", proposed by the authors, does give a theoretical basis to the "pouring-more technique", which substantially prolongs the usually finite gelation time toward infinity, and also gives a fair criterion to judge the possibility of its prolongation.

#### Literature:

1. E. von Borosgyevi et al. - *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1971, 15, 1 - 8.
2. Ю.-А. А. Старкопф. - *Труды Таллинск. политехн. ин-та*, 1978, № 459, 77 - 82.

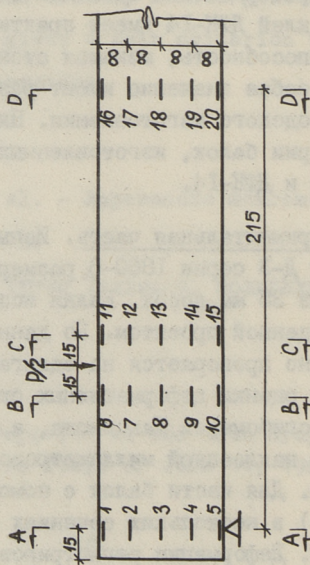
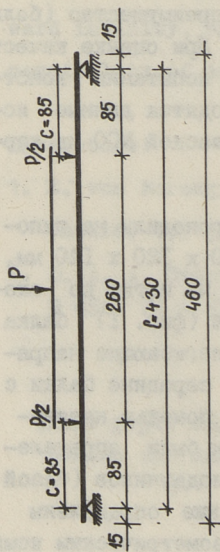
(This paper has been reported at the 19th Symposium on Adhesion and Adhesives in Tokyo on June 11, 1981.)

Ю.-А.А. Старкофф, Г.Э. Тарго,  
А.Р. Вайнола, Э.Р. Хаммер

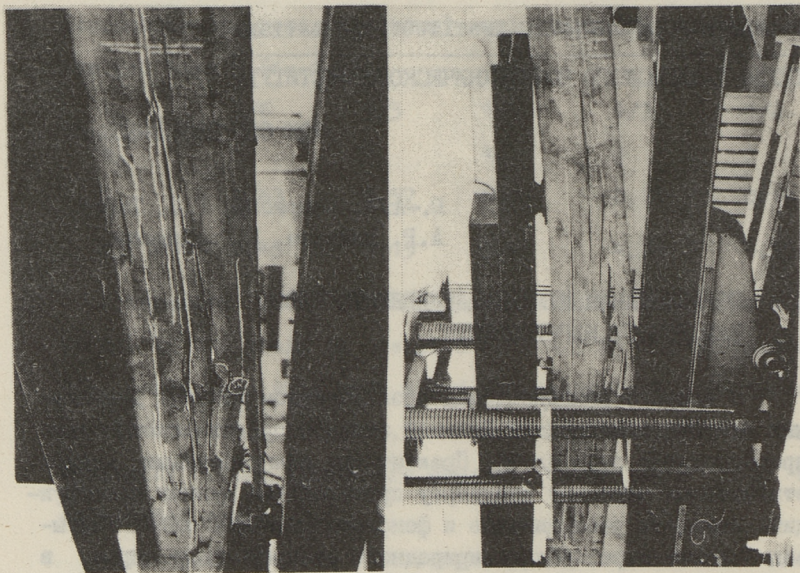
### ОБ ИСПЫТАНИИ КЛЕЕННЫХ ДЕРЕВЯННЫХ БАЛОК ЗАВОДСКОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

В связи с расширяющимся производством клееных деревянных несущих конструкций большой интерес представляют новые прогрессивные виды клеев. Практически единственными клеями, отвечающими мировому стандарту производства данных конструкций, являются резорциновые и фенолрезорциновые клеи. Учитывая наличие в республике природного резорцинового сырья в наших условиях самыми перспективными являются клеи на базе сланцевых алкилрезорцинов. При производстве клееных конструкций нашли применение алкилрезорциновый клей ДФК-1АМ и фенолалкилрезорциновый клей ДФК-14. При одинаковых общих свойствах клей ДФК-14 имеет практическое преимущество (большая жизнеспособность, меньшая стоимость). При оценке качества клеев особое значение имеют результаты испытания конструкций заводского изготовления. Ниже приводятся данные испытаний серии балок, изготовленных на Пылваской МСО на клеях ДФК-1АМ и ДФК-14.

Экспериментальная часть. Испытания проводили на типовых балках Д-3 серии 1860-6 размерами 4600 x 320 x 140 мм, склеенных из 35 мм досок. Балки испытывали на изгиб по схеме, предвиденной проектом. По данной схеме (фиг. 1) балка одновременно проверяется на сдвигающие и изгибающие напряжения. Для оценки деформативных свойств в середине балки с помощью прогибомеров Максимова, а также с помощью натянутой нити и наклеенной миллиметровой бумаги были определены прогибы. Для части балок с помощью тензодатчиков (базой 50 и 20 мм) в нескольких сечениях были также определены деформации. Деформации регистрировали тензометрическим комп-



Фиг. 1. А. Схема нагружения балки.  
В. Схема расположения датчиков.



Фиг. 2. Картина разрушения балки. А. Балка № 8 (клей ДФК-1АМ).  
В. Балка № 10 (клей ДФК-14)



лектом ЦТК-1. Расположение датчиков показано на фиг. 1. Испытания проводили на 500 т прессе. При этом для регистрации усилий использовали разработанную в ТПИ силовую коробку типа СК-30 [1]. Нагружение проводили по ступеням. Деформации и прогибы балки регистрировались при нагружении до 10 т через каждые 2 т, а дальше через 1 т. Время выдержки на каждой ступени было 10 минут.

Для проверки эксплуатационных свойств ряд балок был экспонирован открыто в атмосферных условиях под длительной нагрузкой. Балки были покрыты пентафталевой краской, нанесенной на заводе изготовления и дополнительной защиты от осадков и солнца не имели. Схема нагружения выбрана аналогичной схеме кратковременного опыта (фиг. 1). Нагрузка, величина которой выбрана 0,6 от проектной контрольной разрушающей нагрузки, была передана на конструкцию с помощью предварительно тарированных мощных вагонных пружин. Балки в возрасте 1 года были нагружены на длительную нагрузку. После 3-летней выдержки они были освобождены от нагрузки и после выдержки в течение 1 месяца в комнатных условиях испытаны на кратковременную прочность. Параллельно были испытаны контрольные балки, выдержанные в комнатных условиях, а также одна балка на клею ДФК-14, выдержанная в атмосферных условиях без нагрузки.

Обсуждение результатов. Наиболее важным и наглядным показателем при испытании клееной древесины является картина разрушения материала. При испытании данной серии балок разрушение произошло полностью по древесине. В некоторых случаях разрушение протекало очень близко к клеевому шву, но при дальнейшем открытии трещины было четко видно, что и в этих случаях разрушение произошло по древесине. Однако нужно отметить, что в некоторых случаях было замечено разрушение по зубчатому соединению.

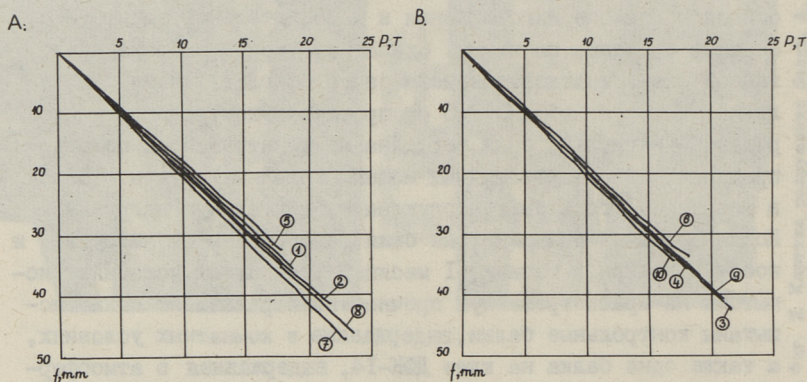
Из-за хрупкого характера разрушения не удалось определить точного места начала разрушения. Но судя по картинам (фиг. 2) разрушение, очевидно, началось в ослабленном месте растянутой зоны и развивалось дальше вдоль балки по средним пластам.

Определенные значения деформаций и перемещений показали линейность упругих свойств материала (фиг. 3, 4). На

основе измеренных значений прогибов был определен модуль упругости балки по формуле:

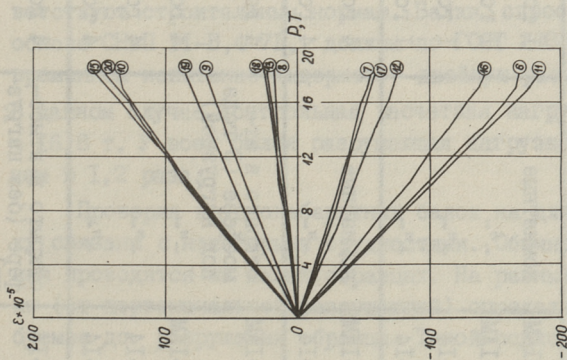
$$E = \frac{P/2 c (3l^2 - 4c^2)}{2fbh^3}, \quad (I)$$

где  $f$  - прогиб в середине балки,  
 $P$  - нагрузка,  
 $h, b$  - высота и ширина балки,  
 $l, c$  - размеры (см. фиг. I).

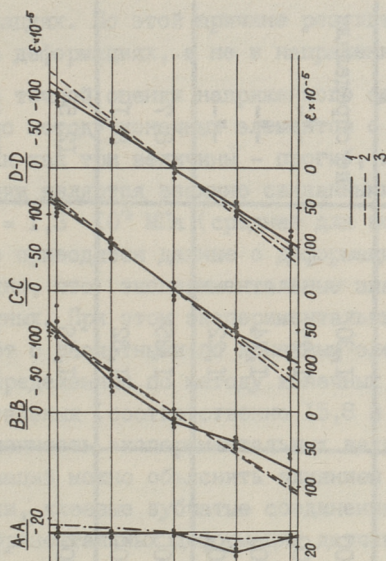


Фиг. 3. Прогиб.  $f$  в середине балки в зависимости от нагрузки.  $P$ .  
 Обозначения на фигуре соответственно табл. 1.  
 А. Балки на клее ДФК-1АМ,  
 В. Балки на клее ДФК-14.

Результаты расчета представлены в таблице I. Полученные значения модуля упругости можно считать относительно высокими, что свидетельствует о хорошем качестве использованных материалов и склеивания. В клееных конструкциях, учитывая малую толщину клеевой прослойки, распределение напряжений и деформаций можно вычислять аналогично цельнодеревянным конструкциям. Сравнение вычисленных и экспериментальных значений деформаций в разных сечениях (фиг. 5) подтвердило применимость для данных расчетов теории сопротивления материалов. Однако наблюдались и некоторые различия между экспериментальными и расчетными величинами. Так были отмечены некоторые отклонения от прямых на эпюрах горизонтальных деформаций, которые не имели систематического характера. При этом для каждого слоя в отдельности наблюдалась линейная зависимость деформации от нагрузки. Такой результат объясняется, в первую очередь, неоднородностью



Фиг. 4. Деформация в зависимости от нагрузки для балки № 4. Нумерация соответствует расположению датчиков на фиг. 1 В.



Фиг. 5. Распределение деформаций в разных сечениях балки при нагрузке 10 т. Обозначения сечений соответственно фиг. 1 В.  
 1 - среднее экспериментальное значение,  
 2 - рассчитано по методу конечных элементов,  
 3 - рассчитано по теории сопротивления материалов.

Т а б л и ц а I

Результаты испытания прочности клееных деревянных балок

Клей	Условия выдержки	Возраст балки при испытании	Разрушающая нагрузка Р, кг	Модуль упругости балки Е, $10^4$ МПа	Влажность древесины в момент испытания, %
ДФК-IAM	комнатные	I год	18400	1,30	не определяли
ДФК-IAM	"-	I год	22500	1,27	"-
ДФК-I4	"-	I год	21900	1,24	"-
ДФК-I4	"-	I год	18000	1,22	"-
ДФК-IAM	комнатные	4 года	18000	1,35	8,7
ДФК-I4	"-	4 года	18500	1,32	8,1
ДФК-IAM	открыто в атмосфере (3 года под нагрузкой)	4 года	23300	1,16	12,5
ДФК-IAM	"-	4 года	24300	1,24	12,8
ДФК-I4	"-	4 года	21400	1,23	11,4
ДФК-I4	"-	4 года	17400	1,18	12,0
ДФК-I4	открыто в атмосфере (без нагрузки)	4 года	20500	1,22	12,5

древесины. Клееная балка состоит из разных досок с различными упругими свойствами, что и вызывает относительное различие в деформациях. По этой причине результаты испытаний представлены в деформациях, а не в напряжениях.

Для более точной оценки напряженного состояния расчеты проводили по методу конечных элементов с помощью программы [2]. Так как три величины – прогиб, модуль упругости и деформации являются взаимно связанными, в расчетах исходили из  $E = 1,3 \cdot 10^4$  МПа (среднее для испытанных балок). На фиг. 5, где приводятся данные о деформациях при нагрузке 10 т, видно, что экспериментальные значения несколько ниже расчетных. При этом экспериментальные значения лучше совпадают с расчетными по конечным элементам. Однако прогибы, определенные по методу конечных элементов, меньше экспериментальных (соответственно 15,8 и 20 мм при  $2P = 10$  т). Заниженность экспериментальных величин горизонтальных деформаций можно объяснить влиянием различных ослаблений (сучки, клеевые зубчатые соединения и др.). При определении горизонтальных деформаций датчики были наклеены на более однородные участки материала и не отражали влияния ослаблений. Некоторые значения имеют и неточности расчетов. Оба метода не учитывают анизотропию древесины, а также влияние относительно низкого, по сравнению с древесиной, модуля упругости клеевой прослойки [3].

По прочностным показателям все испытанные балки соответствуют строительным нормам. Балки, спроектированные на основе СНиП II-B,4-71, должны по ГОСТ 20850-75 при кратковременном испытании выдержать двойную расчетную нагрузку. В данном случае контрольная расчетная нагрузка равна  $2 \times 8,4$  т = 16,8 т. У всех балок разрушающая нагрузка была выше в среднем в 1,2 раза.

Проверка крупногабаритных балок на длительную нагрузку связана с некоторыми трудностями. Обычно такие испытания проводятся на малых образцах. На разных уровнях нагрузки (от первоначальной разрушающей) определяется время, требуемое до разрушения образца. Такой подход требует для достижения определенной достоверности большого количества образцов и поэтому не подходит для крупногабаритных конструкций. В данной работе исходили из величины контрольной

разрушающей нагрузки, которая учитывает неоднородность материала и определяет разрешаемую нижнюю границу прочности при кратковременном испытании. Следовательно, умножая ее значение на коэффициент длительной прочности, получаем нижнюю границу длительной прочности:

$$P_{к.разр.} \times K_{дл.} = P_{к.разр.дл.} \quad (2)$$

где  $P_{к.разр.}$  - контрольная разрушающая кратковременная нагрузка,  
 $K_{дл.}$  - коэффициент длительной прочности,  
 $P_{к.разр.дл.}$  - контрольная разрушающая длительная нагрузка.

Коэффициент длительной прочности древесины для выбранного интервала времени по разным источникам колеблется в пределах 0,65-0,45 [2, 4]. Так, например, на основе кинетической теории прочности для трехлетнего нагружения  $K_{дл.} = 0,534$ . В данной работе, учитывая неопределенность температурных и влажностных условий, а также начальную прочность, выбрали  $K_{дл.} = 0,6$  и величиной длительной нагрузки  $16,8 \times 0,6 = 10,08$  т. Как показали испытания, все исследованные балки в течение 3 лет выдержали данную длительную нагрузку.

Хорошее качество самой конструкции, а также клеев ДФК-1АМ и ДФК-14, подтвердилось и при дальнейших кратковременных испытаниях - снижения прочности и изменения характера разрушения вследствие длительного выдерживания под нагрузкой в атмосферных условиях не наблюдалось.

## Выводы

1. Испытаны на кратковременную длительную прочность клееные деревянные балки заводского изготовления на клеях ДФК-1АМ и ДФК-14.

2. При испытании на длительную прочность в атмосферных условиях все балки выдержали заданную на 3 года контрольную нагрузку. Кратковременная прочность балок после испытания на длительную нагрузку не снизилась.

3. Экспериментально измеренное распределение деформаций в клееных балках близко к теоретическому распределению деформаций в цельнодеревянных балках. На распределение деформаций влияет неоднородность древесины.

4. Клеи ДФК-1АМ и ДФК-14 отвечают по своим прочностным показателям как при кратковременных, так и при длительных испытаниях, предъявляемым техническим требованиям и имеют хорошую устойчивость при эксплуатации в открытых атмосферных условиях.

### Л и т е р а т у р а

1. Ю р г е н с о н А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, 1963, № 200, с. 145-161.

2. Ф р е й д и н А.С., В у б а К.Т. - Прогнозирование свойств клеевых соединений древесины, М., Лесная промышленность, 1980.

3. В и л и п ы л д Ю.К. и др. - Расчет стержневых и пластинчатых систем по методу конечных элементов МКЭ/20. Госстрой Эстонской ССР. Вычислительный центр НИИ строительства, Таллин, 1979.

4. Рекомендации по испытанию деревянных конструкций. ЦНИИСК им. Кучеренко, М., 1976.

J.-A. Starkopf,  
G. Targo,  
A. Vainola,  
E. Hammer

### Testing of Industrially Produced Glued Laminated Wooden Beams

#### Summary

Results of testing the glued laminated wooden beams produced using the alkylresorcinol resin DFK-1AM and the phenol-alkylresorcinol resin DFK-14 are presented. It has been found that these adhesives are in a good accord with the technical requirements under temporary as well as under continuous loading conditions. Strength properties of the beams have not been affected by a three-year continuous load under the environmental conditions.





Ю.А. Таннер, Л.А. Никитченко,  
У.Л. Каллаус

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

### Сообщение III

Изучение распределения модификатора в древесине методом сканирующей электронной микроскопии

Древесина, будучи легко доступным и воспроизводимым, а также прочным и в то же время легким материалом, всегда широко использовалась человеком. В последние годы в ряде стран наблюдается сокращение лесных ресурсов, в связи с чем возникла необходимость применения древесины малоценных лиственных пород. Улучшение эксплуатационных свойств последних достигается путем создания композиционных древесно-полимерных материалов. В решении многих вопросов, связанных с их созданием и использованием, большое значение придается исследованию микро- и макроструктуры, что существенно облегчает процесс целенаправленного модифицирования.

Изучение структуры древесины и материалов на ее основе обычно осуществляется с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии, которые требуют относительно сложной методики и навыка приготовления образцов. В последние десять-пятнадцать лет для исследования структуры различных материалов стала применяться сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), которая в сочетании с рентгеновским микроанализатором дает возможность проводить количественный и качественный анализ наблюдаемой поверхности. Основными достоинствами СЭМ являются значительная глубина фокуса (на 2-3 порядка выше, чем у оптического микроскопа), что позволяет получать четкое объемное изображение неровной поверхности, и простая методика подготовки образцов для исследований.

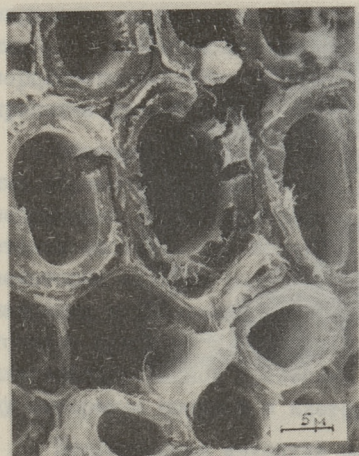
С помощью СЭМ изучается структура тканей, полимеров, композиционных и пористых материалов. Так, в [1, 2] показано, что блеск, прочность и некоторые другие свойства ткани зависят от структуры поверхности волокна. СЭМ с успехом используется для исследований процессов старения пластмасс в атмосферных условиях, изнашивания их в деталях машин и т.п. [2].

Обладая вышеперечисленными преимуществами перед традиционными методами изучения структуры древесины, следует ожидать, что СЭМ найдет широкое применение в исследованиях древесно-полимерных материалов, имеющих капиллярно-пористое строение [3, 4].

В настоящее время имеется много интересных работ, посвященных изучению структуры натуральной древесины методом СЭМ. Так, в сканирующем электронном микроскопе получено четкое изображение строения S2 слоя клеточных стенок трахеид серебристой и черной канадской ели [5]. В [6] с помощью СЭМ и трансмиссионного электронного микроскопа изучена надмолекулярная структура древесины в возрасте от 1100 до 4400 лет, обнаруженной при археологических раскопках. Авторы этой работы установили, что у исследуемой ими древесины, находившейся длительное время в земле и по внешнему виду неповрежденной, сильно разрушена срединная пластинка, слои S1 и S2 вторичной клеточной оболочки разделены. Результаты исследований, приведенные в [7] показали, что топография поверхности древесины, подвергнутой термической и фотохимической обработке; имеет отличия: это свидетельствует, по мнению авторов, о протекании различных химических процессов.

Методом СЭМ можно пользоваться при изучении действия различных агрессивных сред на древесную ткань. Например, азотнокислая варка березовой древесины в парогазовой среде приводит к образованию микротрещин между срединной пластинкой и слоем S1, а также между слоями S1 и S2 [8]. Щелочная экстракция вызывает потерю формоустойчивости волокон либриформа и сосудов [8].

Целью настоящей работы была разработка методики подготовки образцов древесины для СЭМ в условиях отсутствия замораживающего ультрамикротомы и использование ее для изучения распределения термореактивных смол ДФК в капиллярно-пористой системе древесины.

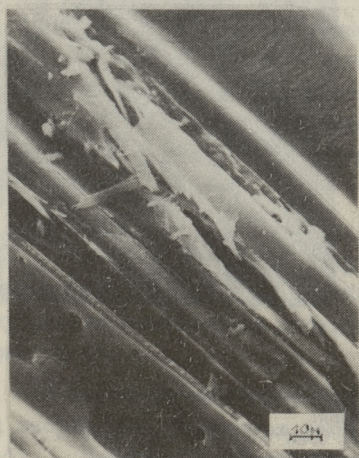


а

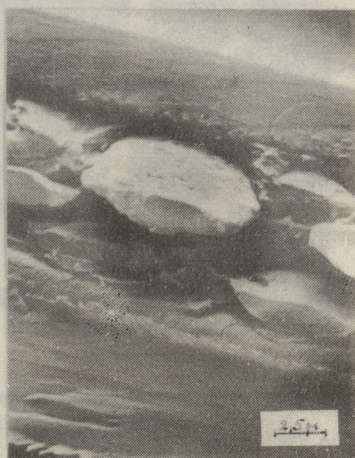


б

Фиг. 1. Микрофотографии поверхности древесины березы:  
а - излом поперечного разреза;  
б - скол радиального разреза.

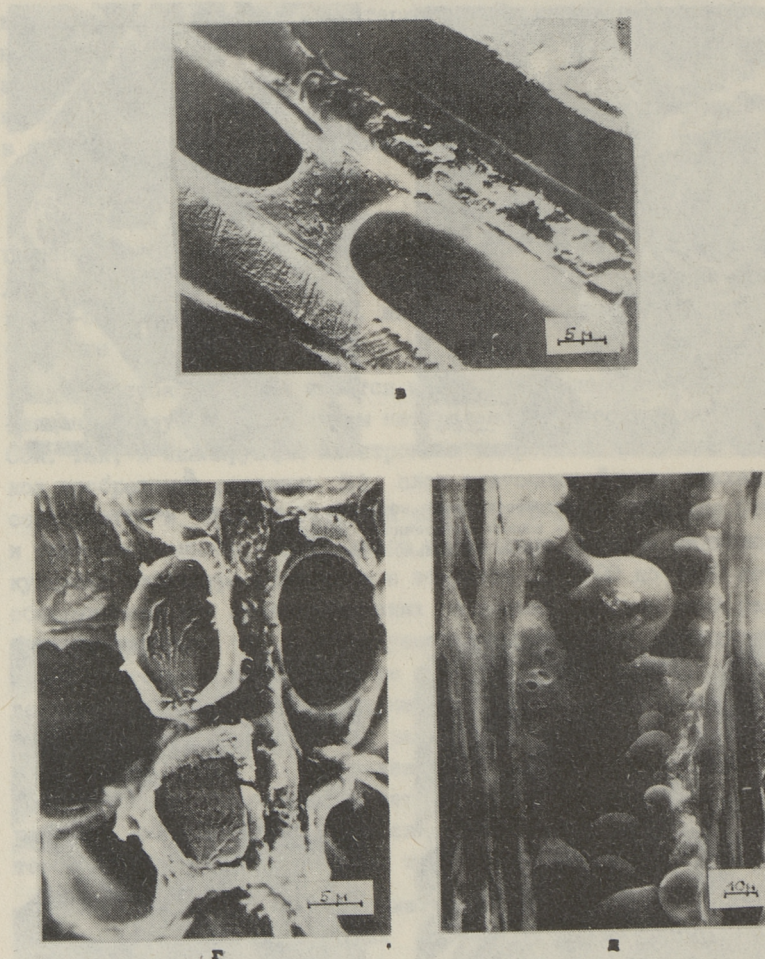


а



б

Фиг. 2. Микрофотографии поверхности древесины березы,  
модифицированной смолой:  
а - тангенциальный разрез, ДФК - 16  
б - тангенциальный разрез, ДФК - 12



Фиг. 2. Микрофотографии поверхности древесины березы, модифицированной смолой:  
 в - радиальный разрез, ДФК - 12  
 г - поперечный разрез, ДФК - 12  
 д - тангенциальный разрез, ДФК - 12

Электронно-микроскопические исследования модифицированной древесины березы влажностью 10-12 % проводились на сканирующем электронном микроскопе BS 300 ("Тесла", Чехословакия). В качестве модификаторов были использованы алкилрезорцинформальдегидные смолы марок ДФК-12 [9] и ДФК-16 [10], пропитка древесины которыми осуществлялась по методике [11].

Общепринятый в оптической микроскопии метод приготовления образцов неразмягченной древесины обычной бритвой в СЭМ непригоден, так как образующиеся при этом остатки клеточных стенок частично или полностью закрывают полости клеток; в некоторых случаях разрушаются перегородки крупных сосудов, наполняя их обломками древесной ткани. Шлифовка, которую с успехом применял Я.Г. Галлаш для изучения микроструктуры пластифицированной древесины [12], также приводит к заметному засорению сосудов и клеток либриформа.

Предлагаемая методика подготовки образцов древесины и древесно-полимерных материалов для СЭМ основана на использовании изломов поперечных и скобов радиальных и тангенциальных разрезов (фиг. 1 - а, б). Как установлено, для наблюдения лучше брать образцы размерами 1x1x1 мм, которые наклеиваются на подложку.

Поскольку древесина является диэлектриком, на ее поверхности из-за отсутствия стекания заряда накапливаются поглощенные электроны, что приводит к серьезным искажениям изображения. Во избежание эффекта зарядки на исследуемую поверхность термическим испарением в вакууме наносится проводящее покрытие из серебра.

Используя описанную методику, установлено, что смолы ДФК в основном проникают в крупные сосуды древесины и заполняют их неполностью. Пропиточная смесь отверждается на внутренней поверхности сосудов в виде прерывающейся пленки (фиг. 2-а).

В некоторых местах обнаружены сердцевинные лучи и клетки либриформа, полностью заполненные смолой ДФК-12 (фиг. 2-б). Причем в клетках либриформа модификатор образует своеобразные пробки (фиг. 2 - в, г). Гладкая поверхность излома поперечного разреза в таком месте свидетельствует о проникновении смолы в клеточную стенку (фиг. 2 - г). По-видимому, это обусловлено, прежде всего, мономерным составом.

вом свежеприготовленной смолы ДФК-12 и высокой проникающей способностью растворителя (водно-спиртовая смесь).

Более равномерное распределение смолы ДФК-12 в структуре древесины, очевидно, является основной причиной достижения лучшей водостойкости по сравнению с древесиной, модифицированной смолой ДФК 16 [13, 14, 15].

Исследованием кинетики пропитки древесины различными фенолформальдегидными конденсатами и фенолоспиртами также установлено, что наибольший привес и наиболее равномерное распределение по длине образца наблюдается в случае смолы ДФК-12 [16].

Электронно-микроскопические исследования показали, что в сосудах некоторых образцов смолы ДФК-12 конденсируется в виде сферических или близкой к ней формы образований (фиг. 2 - д). Вероятно, причиной является процесс предконденсации мономеров смолы, имеющий место при ее хранении, что оказывает влияние на характер отверждения и, как следствие этого, вызывает снижение физико-механических свойств материала [13, 14].

Таким образом, показано, что сканирующую электронную микроскопию можно с успехом применять не только для изучения структуры натуральной древесины, но и древесно-полимерных материалов; разработана методика подготовки образцов в условиях отсутствия замораживающего ультрамикротомы; установлено, что характер распределения и отверждения модификатора в сосудах и клетках древесины влияет на ее физико-механические свойства.

#### Л и т е р а т у р а

1. M a s a m i t s u T a n i m u r a. - High Polymers, 1975, vol. 24, N 2, p. 98-103.
2. H o l m R., R e i n f a n d t B. - Z. Werkstofftechnik, 1978, Bd. 9. Nr. 5, S. 153-164.
3. A h o V., V i h a v a i n e n T. Muovipuiden lahotuskokeita. Valtion teknillinen tutkimuslaitos. Teidotus. Sarja I - puu 56. Helsinki, 1972, 102 s.
4. W i l s o n J.B., K r a h m e r R.L. - Forest Prod. I., 1976, vol. 26, N 11, p. 42-45.

5. Ruel K., Barnoud F., Goring D.A.I. - Wood Sci. and Technol., 1978, vol. 12, N 4, p. 287-291.

6. Borgin K., Parameswaran N., Liese W. - Wood Sci. and Technol., 1975, vol. 9, N 2, p. 87-98.

7. Futo L.P. - Holz Roh- und Werkstoff, 1976, Jg. 34, N 2, S. 49-54.

8. Благо Й., Брянцева З.Е., Громов В.С., Хрол Ю.С. Субмикроскопическое строение древесины и его роль в процессах делигнификации. Рига, 1979, с. 68-70.

9. Патент США № 3832251 (1974).

10. Патент США № 4172042 (1979).

11. Арна А.Я., Таннер Ю.А., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г., Рокк Ю.Х. Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, 1974, с. 58-60.

12. Москалева В.Е. Строение древесины и его изменение при физических и механических воздействиях. М., 1957. 164 с.

13. Эрдман М.Э., Соломаха А.И., Капс Т.К., Кристьянсон П.Г. Эффективность применения материалов и изделий на основе древесины и полимеров в промышленности. Гомель, 1978, с. 82-84.

14. Кийслер К.Р., Карс Т.К., Кристьянсон П.Г., Таннер Ю.А. Zywice alkilorezorcynowe do termochemicznej modyfikacji drewna. - In: Modyfikacja drewna. Poznan, 1979, S. 43-51.

15. Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г., Таннер Ю.А., Вабая Ю.Ф. Модифициране и химично преработване на дървесината. София, 1981, с. 50-56.

16. Клуге Э.Э., Цекулина Л.В. Современные проблемы древесиноведения. Воронеж, 1981, с. 237-238.

J. Tanner,  
L. Nikitchenko,  
U. Kallavus

Scanning Electron Microscopy as a Perspective  
Method for Studying Resin-Modified Wood

Summary

Scanning electron microscopy is found to be a promising method for studying wood and resin-modified wood. Due to the large depth of focus, the sharp steric image of objects with a rough surface is obtained. It is shown that electron microscopy can be successfully used to study surfaces of cross-sectional fractures, tangential and radial cuts. Method for specimen preparation is given.

It has been found that the nature of distribution and hardening of the resin in the wood vessels influences physical and mechanical properties of the resin-modified wood.



## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

## Сообщение IУ

Гидротермическая обработка лиственной древесины  
в процессе термохимического модифицирования

Несмотря на большое количество работ в области модифицирования древесины, весьма мало внимания обращалось на вопросы конкретной технологии. В литературе имеется много данных, характеризующих разные пропиточные составы и свойства древесины после модифицирования [1, 2], но технологические режимы проведения процесса до сих пор мало исследованы. Именно это обстоятельство и является одной из причин медленного промышленного внедрения модифицирования древесины.

В настоящей работе исследованы технологические режимы сушки и термообработки мягколиственной древесины, пропитанной составами на основе смолы ДФК-16, с целью разработки промышленных рекомендаций.

Экспериментальная часть. Опытная сушка и последующая термообработка проводились в лабораторной сушильной камере с электрическим нагревом сушильного агента. Режим сушки управлялся автоматически по показателям "сухого" и "мокрого" термометров. Циркуляция со скоростью агента 1,0 - 1,5 м/с (в незагруженной камере) обеспечивалась встроенным непосредственно в сушильную камеру вентилятором.

Применялись трехступенчатые режимы камерной сушки пиломатериалов. Эти режимы базируются на принципе изменения параметров сушильного агента по мере снижения влажности древесины  $W$  до заданной величины, при которой процесс пе-

реводится на следующую ступень - с большей температурой  $t$  и психрометрической разностью  $\Delta t$ .

При сушке образцов исходили из режимов по ГОСТ 19773-74 "Пиломатериалы хвойных и лиственных пород. Режим сушки в камерах периодического действия" [3].

Сушка пропитанных осиновых и березовых пиломатериалов толщиной 40 мм проводилась по режиму 4В следующими этапами:

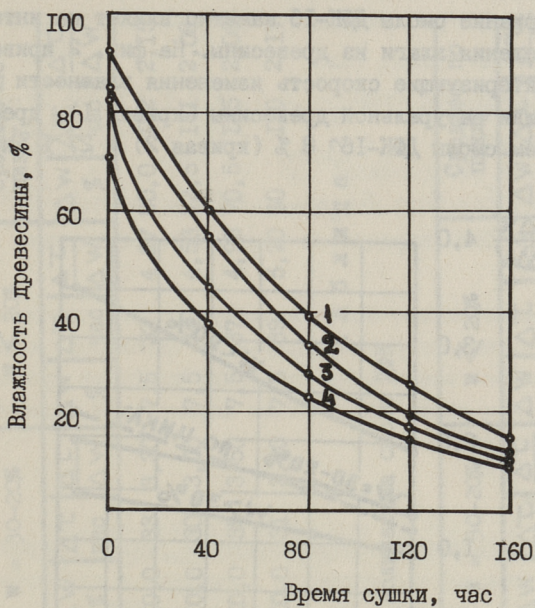
- |                      |                                   |  |
|----------------------|-----------------------------------|--|
| - при $W > 30 \%$    | $t = 69 \text{ }^\circ\text{C}$ , | $\Delta t = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  |
| - при $W = 30-20 \%$ | $t = 73 \text{ }^\circ\text{C}$ , | $\Delta t = 8 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  |
| - при $W < 20 \%$    | $t = 91 \text{ }^\circ\text{C}$ , | $\Delta t = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ . |

Для управления процессом по принятому режиму и для изучения динамики сушки во времени, влажность древесины в ходе сушки регулярно определялась весовым способом.

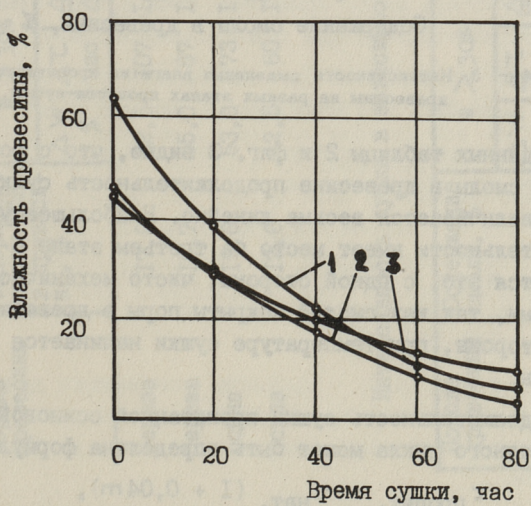
Качество сушки оценивалось по уровню внутренних напряжений и по появлению трещин. Для снятия упругих деформаций и выравнивания влажности по толщине проводилась конечная влаготермообработка высушенных пиломатериалов в течение 3 часов. Во время обработки температура сушильного агента поддерживалась на  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  выше температуры последней ступени режима, а степень насыщенности устанавливалась равной 0,98-1,00.

В этой же камере, без промежуточного охлаждения обрабатываемого материала, в течение 4 часов проводится дополнительный обогрев древесины при температуре 115-120  $^\circ\text{C}$  для ускорения отверждения смолы ДФК-16.

Обсуждение результатов. Предварительными опытами было установлено, что удовлетворительное качество сушки мягколиственной пропитанной древесины можно достичь стандартными нормальными режимами или режимами на один индекс жестче (4Б  $\rightarrow$  4В для осины 40 мм). При сравнении хода сушки древесины березы и осины можно было заметить некоторую разницу в прохождении процесса (фиг. 1). Древесина осины в первой стадии ( $W > 30 \%$ ) имеет большую интенсивность выделения влаги чем береза (табл. 1). Во второй стадии интенсивность сушки на одинаковом уровне, а на третьем этапе ( $W < 20 \%$ ) интенсивнее сушится древесина березы.

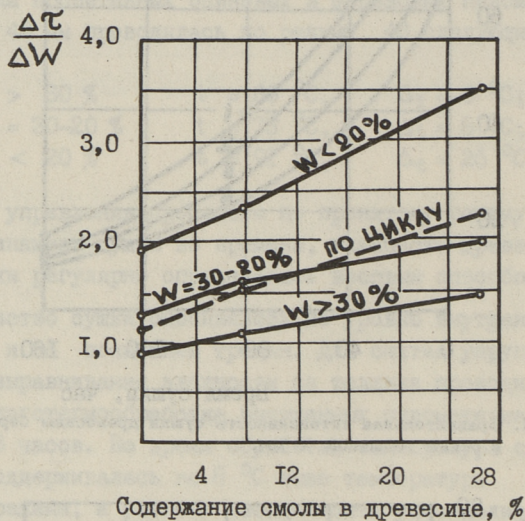


Фиг. 1. Сравнительная интенсивность сушки древесины березы и осины толщиной 40 мм.



Фиг. 2. Влияние содержания смолы ДФК-16 на интенсивность сушки осины.

Содержание смолы ДФК-16 заметно влияет на интенсивность выделения влаги из древесины. На фиг. 2 приведены кривые, характеризующие скорость изменения влажности древесины в ходе сушки натуральной древесины (кривая 1), древесины с содержанием смолы ДФК-16 8% (кривая 2) и 27% (кривая 3).



Фиг. 3. Интенсивность выделения влаги из пропитанной древесины на разных этапах процесса сушки.

Из данных таблицы 2 и фиг. 3 видно, что с ростом содержания смолы в древесине продолжительность сушки на всех этапах увеличивается весьма линейно. Наибольшее увеличение продолжительности имеет место на третьем этапе ( $W < 20\%$ ). Объясняется это, с одной стороны, чисто механическими препятствиями, так как смолой закрыты поры в древесине. С другой стороны, при температуре сушки начинается отверждение смолы.

Продолжительность сушки пропитанной осиновой древесины для полного цикла может быть определена формулой:

$$\tau_{\text{пропит.}} = \tau_{\text{нат.}} (1 + 0,04m),$$

где  $\tau_{\text{нат.}}$  — продолжительность сушки непропитанной древесины,

## Интенсивность сушки разных пород древесины

Порода древесины	Содержание смолы ДФК в древе- сине, %	W > 30%		W = 30-20%		W < 20%		Среднее по циклу					
		$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$	$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$	$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$	$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$				
береза	17,6	62,5	107	1,71	10,0	33	3,30	7,5	32	4,27	80,0	172	2,15
береза	15,7	55,0	87	1,58	10,0	30	3,00	7,5	34	4,53	72,5	151	2,08
осина	15,6	53,0	73	1,37	10,0	35	3,50	7,5	37	4,93	70,5	145	2,06
осина	12,6	42,5	60	1,41	10,0	31	3,10	7,5	39	5,20	60	130	2,17

Т а б л и ц а 2

## Интенсивность сушки в зависимости от количества смолы ДФК

Порода древесины	Содержание смолы, %	W > 30%		W = 30-20%		W < 20%		Среднее по циклу					
		$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$	$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$	$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$	$\frac{\Delta W}{\%}$	$\frac{\Delta T}{\text{час}}$				
осина	0	34	30,0	0,88	10	12,5	1,25	10	18,5	1,85	54	61,0	1,13
осина	8	16	17,0	1,06	10	16,0	1,60	10	23,0	2,30	36	56,0	1,56
осина	27	14	20,0	1,43	10	19,5	1,95	10	35,5	3,55	34	75,0	2,21

$m$  - количество смолы ДФК-16 в древесине в % (сухого остатка смолы к массе абсолютно сухой древесины).

То же по этапам сушки, если

$$W > 30 \% \quad \tau_{\text{пропит.}} = \tau_{\text{нат.}} (1 + 0,02 m),$$

$$W = 30-20 \% \quad \tau_{\text{пропит.}} = \tau_{\text{нат.}} (1 + 0,03 m),$$

$$W < 20 \% \quad \tau_{\text{пропит.}} = \tau_{\text{нат.}} (1 + 0,06 m).$$

$\tau_{\text{нат.}}$  может быть определено через соответствующие коэффициенты [4].

Из практического опыта и литературных источников [5, 6] известно, что скорость циркуляции сушильного агента имеет значительное влияние на испарение влаги из древесины. Функциональная связь между этими параметрами в данной работе не исследовалась.

#### Выводы

1. Исследовались интенсивность и режимы гидротермической обработки мягколиственной древесины в процессе ее модифицирования составами на основе смолы ДФК-16.

2. Для сушки и термической обработки пропитанной смолами ДФК древесины можно применять стандартные сушильные камеры, предусмотренные для сушки пиломатериалов.

3. Сушку пропитанной мягколиственной древесины целесообразно проводить при стандартных режимах (ГОСТ 19773-74).

4. Интенсивность выделения влаги находится в линейной зависимости от содержания смолы в древесине.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ханеня Г.П., Шутов Г.М., Зеленский А.И. - Изв. вузов строительства и архитектуры. 1974, 6, с. 122-126.

2. Пауль Э.Э. - Проблемы модификации древесины, перспективы развития и производства и применения в народном хозяйстве. Материалы всес. науч.-техн. конф., Гродно-Минск, 1979.

3. Государственные стандарты Союза ССР. Пиломатериалы. Заготовки. Деревянные детали. М., Издательство стандартов, 1979.

4. Богданов Е.С., Козлов В.А., Пейч Н.Н. Справочник по сушке древесины, М., Лесная промышленность, 1981.

5. Кречетов И.В. - Сушка древесины. М., Лесная промышленность, 1980.

6. Виллистон Эд. Производство пиломатериалов (перевод с английского). М., Лесная промышленность, 1981.

A. Sillajõe

Thermo-Chemical Modifying of Wood IV  
Hydrothermal Treatment of Wood in the  
Modifying Process.

Summary

Drying schedules of the impregnated wood (of deciduous species) and influence of the amount of the alkylresorcinol resin DFK-16 on the drying time have been studied. A nearly linear dependence exists between the drying time and the amount of resin used. A mathematical relationship is given to calculate the drying time of impregnated wood (birch, aspen) for kiln-drying process. It has been found that a standard equipment and drying schedules can be used for hydrothermal treatment of wood in the modifying process.





### О ВЛИЯНИИ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В предыдущих сообщениях показано, что формирование дивинилацетиленовых (ДВА) полимерных покрытий является завершающим этапом общего процесса полимеризации дивинилацетилена в растворителе [1, 2].

Однако в тонком слое процессы внутримолекулярного превращения протекают достаточно быстро по сравнению со структурированием в присутствии растворителя. Формирование нерастворимого покрытия с конденсированной ароматической структурой в основном определяется скоростью улетучивания растворителя. Присутствие в макромолекулах конденсированных бензольных циклов способствует повышению твердости покрытий, но одновременно приводит к снижению их эластичности.

Как известно, ДВА полимерные покрытия обладают рядом ценных свойств, в том числе устойчивостью к действию воды и щелочей. Однако хрупкость ДВА полимерных покрытий приводит к преждевременному разрушению защитных покрытий на их основе. Этот процесс пытались задержать путем использования различных модификаторов [3]. В одних случаях они непригодны из-за несовместимости с ДВА олигомерами, в других — снижают водостойкость и увеличивают время отверждения покрытия.

В настоящем сообщении приведены исследования причин разрушения покрытий и возможностей их устранения путем подбора модификатора. Полученные данные свидетельствуют о возможности улучшения свойств покрытий за счет регулирования величины возникающих в них остаточных напряжений.

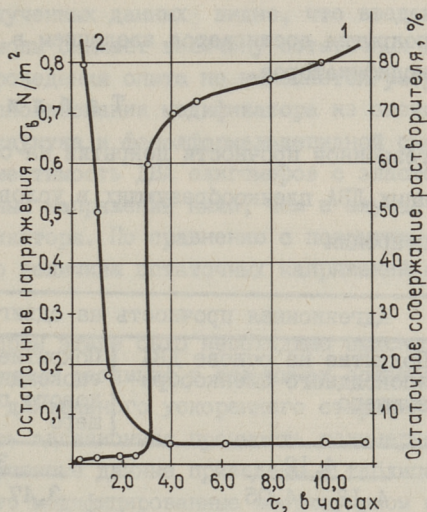
Экспериментальная часть. В качестве пленкообразующего использовали смесь ДВА олигомеров в ароматическом растворителе с содержанием сухого вещества 46–53 %. Полимерные покрытия получали нанесением пленкообразующего на металлические поверхности с последующим выдерживанием при 60 °С. Остаточные напряжения определяли консольным методом [4, 5]. Долговечность полимерных покрытий определяли по величине адгезионной прочности на сдвиг в условиях переменной температуры и влажности по следующему циклу: 6 часов при –5 °С; 18 часов при 40 °С; 18 часов в морской воде; 18 часов при –5 °С; 6 часов при 40 °С; 18 часов в морской воде; 1 час под ультрафиолетовым облучением.

На фиг. 1 изображены кривые нарастания остаточных напряжений (1) и испарения растворителя (2) при пленкообразовании (содержание сухого вещества 46 %). Приведенные данные показывают, что формирование полимерного покрытия сопровождается интенсивным испарением растворителя, способствующем протеканию процессов внутримолекулярного превращения. Нарастание остаточных напряжений объясняется с возникновением конденсированной структуры. Остаточные напряжения достигают максимальной величины при прекращении испарения растворителя.

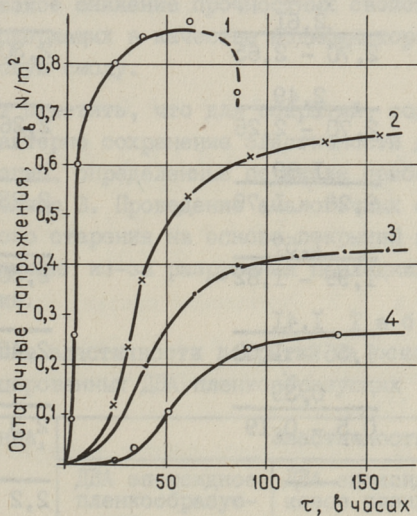
В таблице 1 приведены значения остаточных напряжений и прочность полимерного покрытия. Возрастание остаточных напряжений во времени приводит к разрушению полимерного покрытия. Отсюда следует, что величина и скорость возникновения остаточных напряжений определяют долговечность покрытия.

Т а б л и ц а 1  
Остаточные напряжения и прочность полимерных покрытий ДВА пленкообразующих

Наименование показателя	Время выдерживания покрытий, час				
	5	10	40	60	100
Остаточное напряжение N/m <sup>2</sup>	0,78	0,86	1,0	1,4	разрушение покрытия
Предел прочности на сдвиг, N/m <sup>2</sup>	2,84	2,80	2,0	1,8	



Фиг. 1. Нарастание остаточных напряжений (1) и испарения растворителя (2) при формировании дивинилацетиленовых полимерных покрытий.



Фиг. 2. Изменение остаточных напряжений при введении в дивинилацетиленовое пленкообразующее различных добавок.  
 1 - ДВА олигомеры в растворителе,  
 2 - ДВА олигомеры-эпоксидная смола,  
 3 - эпоксидная смола, отвержденная низкомолекулярным полиамидом Л-19,  
 4 - ДВА олигомеры-эпоксидная смола-хлоркаучук-фенолформальдегидная смола.

Долговечность покрытия достигается введением в пленкообразующую основу модификаторов.

Т а б л и ц а 2

Изменение адгезионной прочности покрытий на основе модифицированных ДВА пленкообразующих в условиях ускоренного старения

Время старения, циклы	Адгезионная прочность на сдвиг, МПа	
	Покрытие на основе ДВА эпоксидного пленкообразующего	Покрытие на основе ДВА эпоксидно-хлоркаучукового пленкообразующего
0	$\frac{4,12}{4,16 - 4,05}$	$\frac{3,44}{3,47 - 3,39}$
5	$\frac{3,65}{3,66 - 3,43}$	$\frac{3,57}{3,66 - 3,51}$
10	$\frac{2,61}{2,70 - 2,65}$	$\frac{2,21}{2,30 - 2,01}$
15	$\frac{2,49}{2,70 - 2,26}$	$\frac{2,21}{2,26 - 1,98}$
20	$\frac{1,89}{2,26 - 1,79}$	$\frac{2,19}{2,23 - 1,98}$
25	$\frac{1,57}{1,99 - 1,82}$	$\frac{2,18}{2,30 - 2,0}$
35	$\frac{1,41}{1,55 - 1,08}$	$\frac{2,0}{2,45 - 1,98}$
40	$\frac{0,39}{0,5 - 0,19}$	$\frac{1,97}{2,3 - 1,85}$
50	—	$\frac{2,0}{2,2 - 1,90}$

На фиг. 2 приведена серия опытов, иллюстрирующих возникновение остаточных напряжений в различных покрытиях. При этом использовали ДВА олигомеры с содержанием сухого вещества 53 %.

Из полученных данных видно, что введение эпоксидной диановой смолы снижает величину остаточных напряжений, и за время проведения опыта не намечается разрушения покрытия. При использовании модификатора из эпоксидной смолы и смеси хлоркаучука и фенолформальдегидной смолы, гарантирующей совместимость ДВА олигомеров с эластомером, величина остаточных напряжений ниже, чем в случае только эпоксидного модификатора. По сравнению с покрытиями из ДВА пленкообразующего величина остаточных напряжений снижается в 3,5 раза.

На втором этапе было необходимо выяснить, сохраняются ли обнаруженные различия в величинах остаточных напряжений в процессе длительного ускоренного старения. С этой целью определялась адгезионная прочность полимерного покрытия на сдвиг. Полученные данные приведены в таблице 2. Из таблицы следует, что модифицированные хлоркаучуком и эпоксидной смолой ДВА полимерные покрытия сохраняют адгезионную прочность несмотря на меняющиеся температурные и влажностные нагрузки. Резкое снижение прочностных свойств намечается у покрытий, содержащих в качестве модификатора только эпоксидную диановую смолу.

Следует отметить, что для покрытий, содержащих хлоркаучук, характерно сохранение эластичности до конца опыта. Данные на изгиб, определенные по шкале прибора ШГ-1, приведены в таблице 3. Проведение аналогичных опытов в режиме ускоренного старения на основе покрытий из ДВА олигомеров невозможно из-за разрушения последних на первых циклах испытаний.

Т а б л и ц а 3

Изменение эластичности покрытий на основе модифицированных ДВА пленкообразующих

Время старения, циклы	Эластичность, мм	
	ДВА эпоксидное пленкообразующее	ДВА эпоксидно-хлоркаучу- ковое пленкообразующее
0	3	I
5	3	I
9	10	I
II	10	3
30	20	3
50	-	3

Итак, учитывая особенности формирования ДВА полимерных покрытий и существенное влияние остаточных напряжений на их адгезионную прочность, благодаря введению эластомеров совместно с эпоксидной и фенолформальдегидной смолами имеется возможность повысить прочностные характеристики и долговечность покрытий.

#### Выводы

1. Исследовано возникновение остаточных напряжений в дивинилацетиленовых полимерных покрытиях при 60 °С.
2. Показано, что разрушение покрытий происходит из-за нарастания остаточных напряжений во времени.
3. Установлено, что введением в дивинилацетиленовые олигомеры модификатора, состоящего из эпоксидной смолы и смеси хлоркаучука с фенолформальдегидной смолой, можно снизить величину остаточных напряжений в 3,5 раза.
4. Показано, что за счет введения модификаторов повышается долговечность покрытий и сохраняется эластичность в условиях эксплуатации.

#### Л и т е р а т у р а

1. С ю л ь д Т.Ф., К и й с л е р К.Р. - Тр.Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 73-79.
2. С ю л ь д Т.Ф., У р б а с Э.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 91-100.
3. И с к р а Е.В. Этинолевые краски. Судпромгиз, 1960.
4. С а н ж а р о в с к и й А.Г. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., Наука, 1974, с. 116.
5. З и м о н А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М., Химия, 1977, с. 352.

T. Suld,  
A. Kiisler

Influence of Residual Stresses on the Properties  
of Divinylacetylene-Polymer Coatings

Summary

Reasons causing failure of the divinylacetylene-polymer coatings have been studied. It has been found that the adhesion strength depends upon residual stresses developing in the coating during the hardening process. It is possible to reduce the residual stresses by 3.5 times by adding special epoxy and chloroprene caoutchouc modifiers to the divinylacetylene-polymer composition.





УДК 668.395.7.063.72

Ю.Ф. Вабаоя; С.Л. Высоцкий

## САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

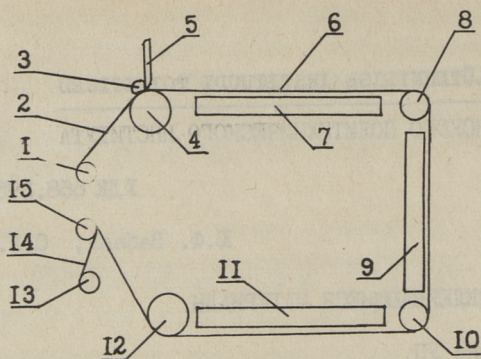
## Сообщение УП

О модифицированном термоотверждаемом невясыхающем клее типа КВН и его машинном нанесении на основы

Создание новых модификаций КВН является закономерным процессом, связанным с возникновением прогрессивных конструктивных решений, оригинальных технологических процессов и новых полимерных материалов, для склеивания которых необходимы адгезивы с улучшенными и специальными физико-механическими свойствами.

Разработанные ранее невясыхающие термоотверждаемые клеи [1-3] не утратили своего практического значения, однако, при низкотемпературной полимеризации клеевого шва [3] в многослойных клеевых конструкциях требуются повышенная прочность и продолжительная жизнеспособность клея в невясыхающем состоянии. В настоящем сообщении приводятся результаты создания и исследования термоотверждаемой при 65 °С модификации КВН, а также способ нанесения клея на клеенесущую основу на лабораторной шпреди́нг-машине.

Экспериментальная часть. В качестве исходных составляющих клеевой композиции использовались базовый состав КВН [4] и смесь полимеризующихся смол. Соотношение компонентов клея и режим изготовления невясыхающего клеевого покрытия (НКП) выбирались с учетом получения адгезионноспособного клея в двух его агрегатных состояниях - в невясыхающем и полимеризованном. НКП наносилось на клеенесущую основу на опытной модели лабораторной шпреди́нг-машины, построенной в экспериментальных мастерских ТПИ. На фигуре 1



Фиг. 1. Кинематическая схема нанесения не высыхающего термоот-

верждаемого клея на клеенесущую основу.

1 - бобина с клеенесущей основой,

2 - клеенесущая основа,

3 - клей,

4, 8, 10, 12 - ведущий вал,

5 - ракля,

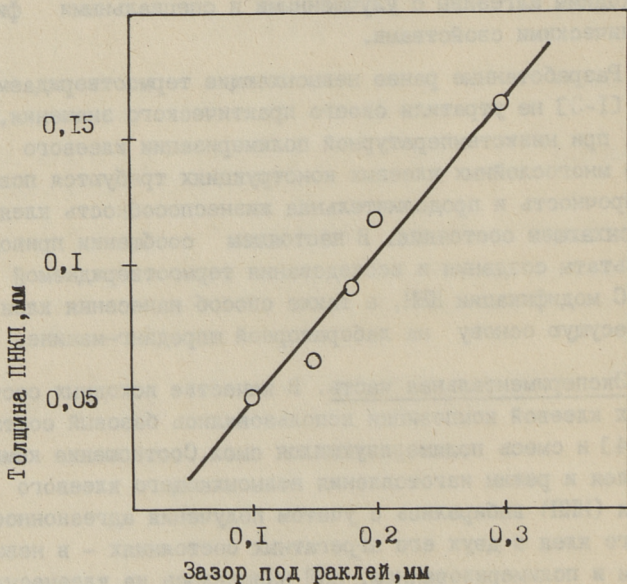
6 - самоприклеивающийся материал или клеенесущая бумага с не высыхающим клеевым покрытием,

7, 9, 11 - нагревательные элементы,

13 - бобина с антиадгезионной бумагой или рулонным материалом,

14 - антиадгезионная бумага или рулонный материал,

15 - рулон самоприклеивающегося материала и рулон с не высыхающим клеевым покрытием на несущей антиадгезионной бумаге



Фиг. 2. Толщина переносимого не высыхающего клеевого покрытия в зависимости от зазора под раклей.

приведена кинематическая схема изготовления самоприклеивающихся материалов, по которой клей 3 на основу 2 наносится перед раклей 5, поднятием или опусканием которой регулируется толщина НКП. Самоприклеивающийся материал 6 проходит зону сушки (нагревательные элементы 7, 9, II), дублируется антиадгезионной бумагой и наматывается на рулон I5.

В случае использования основы, свойства которой могут изменяться при температуре сушки 80 °С - клей 3 наносится на антиадгезионную бумагу 2, дублируемую с основой I4 в рулоне I5. При производстве переснимаемого невясыхающего клевого покрытия (ПНКП), на двухстороннюю антиадгезионную бумагу 2 наносится клей 3. После удаления в зоне сушки растворителей материал сматывается в рулон I5.

Конструкция шпреди́нга позволяет регулировать температуру сушки, толщину наносимого невясыхающего клевого покрытия в пределах от десяти до нескольких сот микрометров и скорость перематывания клеенесущей основы от 0,64 до 2,13 м/мин.

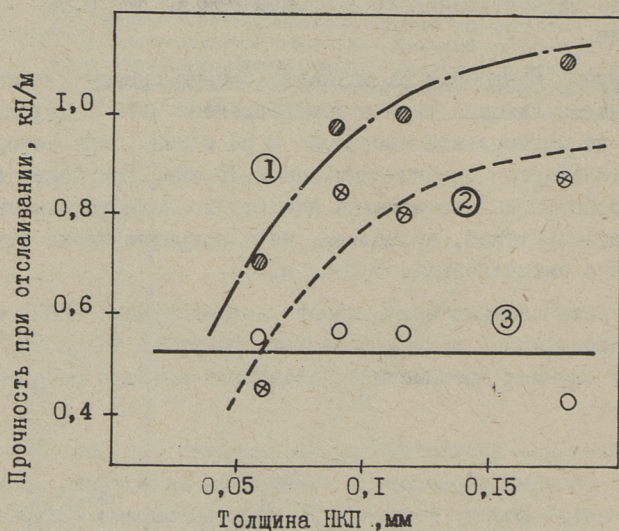
Во время нанесения на антиадгезионную бумагу 2 испытуемого невясыхающего термоотверждающегося клея 3 шпреди́нг работает на минимальной скорости - 0,64 м/мин., при которой продолжительность сушки составляет 2,35 мин. При более высоких скоростях не достигается достаточно полного удаления из НКП растворителей, вследствие чего покрытие плохо переснимается с антиадгезионной бумаги.

Для установления оптимального режима сушки ПНКП испытания проводились в интервале температур от 40 до 55 °С. Критерием служили прочностные показатели клеевых соединений.

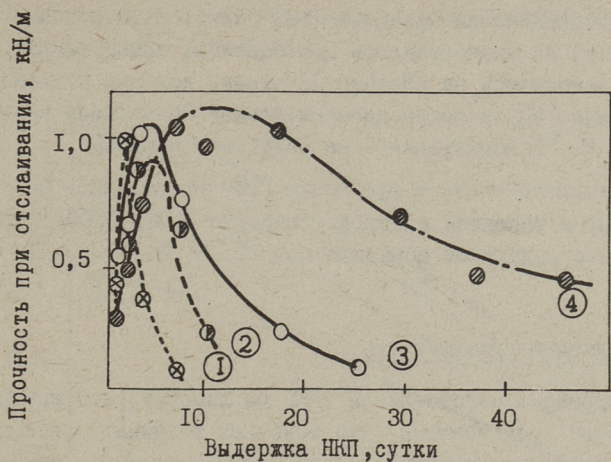
Определение прочности при отслаивании [5] проводилось с помощью опытных образцов, готовившихся нанесением ПНКП на алюминиевую фольгу толщиной 50 мкм, размерами 20x150 мм. Изготовленная таким образом самоприклеивающаяся фольга (СПФ) выдерживалась при определенных температурных режимах. После заданной выдержки СПФ наносилась на субстрат (алюминиевая пластина 2x20x150 мм). Прочность при отслаивании определялась после 24-часовой выдержки при комнатной температуре.



Фиг. 3. Относительная прочность при отслаивании НКП в зависимости от температуры его изготовления и выдержки клеевого покрытия при  $-15^{\circ}\text{C}$ : 1 -  $+40^{\circ}\text{C}$ ; 2 -  $+45^{\circ}\text{C}$ ; 3 -  $+55^{\circ}\text{C}$ .

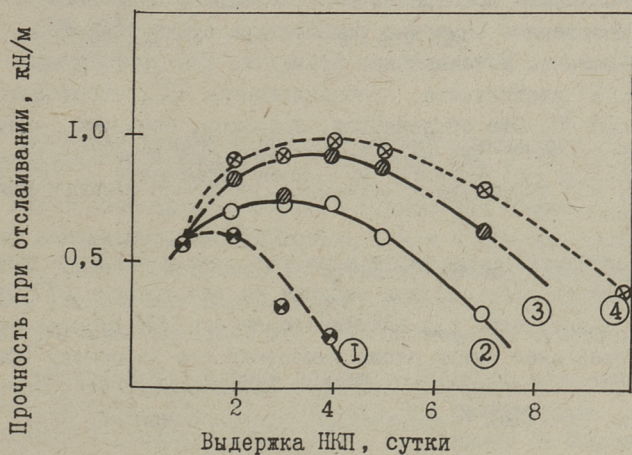


Фиг. 4. Динамика изменения прочности НКП в зависимости от его толщины, продолжительности и температуры выдержки:  
 1 - 6 суток при  $-7^{\circ}\text{C}$   
 2 - 3 суток при  $+5^{\circ}\text{C}$   
 3 - 1 сутки при  $+20^{\circ}\text{C}$



Фиг. 5. Изменение прочности НКП при толщине 180 мкм зависимости от продолжительности и температуры выдержки клея:

- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| 1 - $+20^{\circ}\text{C}$ | 3 - $0^{\circ}\text{C}$  |
| 2 - $+5^{\circ}\text{C}$  | 4 - $-7^{\circ}\text{C}$ |



Фиг. 6. Прочность НКП в зависимости от циклических изменений режима выдержки.

- |   |
|---|
| Режим 1 - 24 часа при $20^{\circ}\text{C}$                                  |
| " 2 - 8 часов при $20^{\circ}\text{C}$ и 16 часов при $0^{\circ}\text{C}$   |
| " 3 - 8 часов при $20^{\circ}\text{C}$ и 16 часов при $-7^{\circ}\text{C}$  |
| " 4 - 8 часов при $20^{\circ}\text{C}$ и 16 часов при $-15^{\circ}\text{C}$ |

Для определения прочности при равномерном отрыве ПНКП предварительно выдерживалось при заданных температурах, после чего наносилось на образцы из стали, которые попарно склеивались [6], и после дополнительной 36-часовой выдержки при 65 °С испытывались на разрывной машине.

Жизнеспособность и прочность НКП определялись на образцах СПФ с толщиной клеевого покрытия 0,06; 0,09; 0,12; 0,18 мм и с выдержкой образцов при 20, 5, 0, -7 и -15 °С.

### Обсуждение результатов

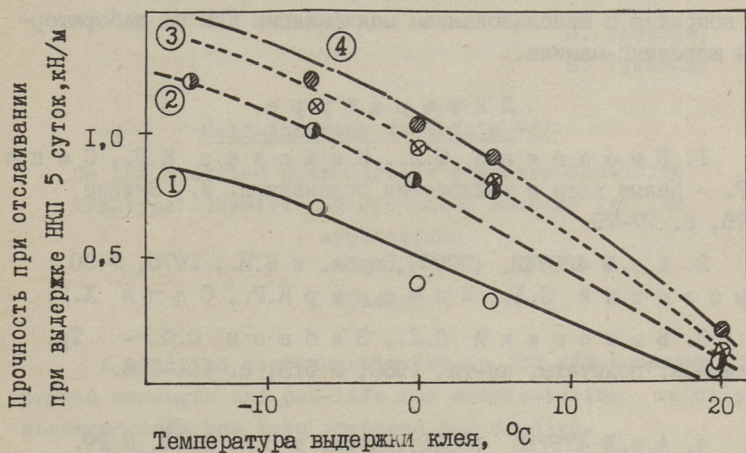
В процессе изготовления ПНКП на лабораторной шпреди́нг-машине было установлено, что конечная толщина покрытия не соответствует величине зазора между ракле́й и клеенесущей основой, а изменяется в зависимости, приведенной на фиг. 2. Уменьшение толщины покрытия происходит в период сушки за счет удаления растворителей. Полученная линейная зависимость позволяет изготавливать НКП заранее заданной толщины.

Как показали испытания, для исследуемого состава НКП имеет существенное значение температура сушки покрытий на шпреди́нг-машине. Максимальная прочность при отслаивании СПФ (фиг. 3) достигается использованием НКП, изготовленного при 55 °С. Это объясняется, вероятно, тем, что при температуре 55 °С уже происходит некоторая полимеризация покрытия, его структура уплотняется, сохраняя невысыхающие свойства.

Из опубликованных работ известно, что для клеев типа КВН прочность клеевого шва зависит от его толщины [7]. Однако эта зависимость для модифицированного КВН проявляется только через двое суток после нанесения его на основу (фиг. 3-5), в течение которых происходит образование гетерогенной структуры, присущей невысыхающим клеевым покрытиям [8].

Из результатов исследований следует, что на жизнеспособность и прочность НКП оказывает большое влияние продолжительность и температура выдержки (фиг. 5). Особенно ясно видно это при циклических изменениях режима выдержки образцов (фиг. 6). Результаты испытаний прочности невысыхающего клеевого покрытия различной толщины, приведенные на

фиг 7, указывают на увеличение прочности покрытий при понижении температуры выдержки.



Фиг. 7. Изменение прочности НКП в зависимости от температуры выдержки и толщины клевого покрытия после выдержки образцов в течение пяти суток.  
 1 - 0,06 мкм, 3 - 0,12 мкм,  
 2 - 0,09 мкм, 4 - 0,18 мкм.

Обсуждая данные испытаний модифицированного клея КВН (фиг. 3-7), становится ясным, что процесс его полимеризации может протекать различными путями как через зоны с высокой адгезионной способностью, так и минуя их. Следовательно, имеется возможность путем изменения температуры выдержки увеличивать адгезионную прочность и жизнеспособность клея, улучшая тем самым его технологические показатели.

Результаты испытаний полимеризованного клевого соединения показали, что его прочность при равномерном отрыве находится в пределах 10-12 МПа и не зависит от жизнеспособности клея.

#### Выводы

1. Создана и исследована термоотверждаемая при 65 °С модификация КВН с повышенной прочностью и жизнеспособностью.

2. Изучены прочностные зависимости невысыхающего термоотверждаемого клевого покрытия типа КВН от его толщины, температуры выработки и температуры выдержки.

3. Установлены оптимальные режимы изготовления клевого покрытия с использованием модификации КВН на лабораторной шпреди́нг-машине.

#### Л и т е р а т у р а

1. Высоцкий С.Л., Кийслер К.Р., Сепп Х.Р. - Новые клеи и технология склеивания. М., Знание, 1976, с. 77-79.

2. А.с. № 480742. (СССР). Оpubл. в Б.И., 1975, № 30  
Высоцкий С.Л., Кийслер К.Р., Сепп Х.Р.

3. Высоцкий С.Л., Вабаоя Ю.Ф. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 513, с. 101-108.

4. А.с. № 479795. (СССР). Оpubл. в Б.И. 1975, № 29.  
Высоцкий С.Л., Кийслер К.Р., Сепп Х.Р.,  
Эханд Я.А., Касеметс У.Р.

5. Высоцкий С.Л., Сепп Х.Р., Кийслер К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 97-101.

6. ГОСТ 14760-69. Клеевые соединения металлов. Метод определения прочности при отрыве.

7. Сепп Х.Р., Высоцкий С.Л. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 83-87.

8. Высоцкий С.Л., Фрейдин А.С. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 89-95.



J. Vabaoja,  
S. Vysotsky

Self-Adherent Materials VII

On the Modified Heat-Curable Pressure-Sensitive  
KVN-type Adhesive and Spreading Machine for Its  
Application

Summary

A modified heat-curable (at 65 °C) KVN adhesive of improved strength and pot-life for manufacturing multilayer constructions has been prepared and studied.

Influence of thickness of the pressure-sensitive glue layer, of ageing at various temperatures and of other factors on the strength of adhesive joint has been studied and the optimum conditions to prepare the adhesive coating using the laboratory-scale spreading machine have been determined.

## С о д е р ж а н и е

1.	Х.П. Оя., Р.М. Мясникова, П.Г. Кристьянсон. Исследование комплексообразования в бинарных кристаллических системах $\epsilon$ -капролактам-двухатомные галогенофенолы.....	3
2.	Х.В. Липпмаа. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение IX. Сравнение состава и структуры резорциновых и 5-метилрезорциновых смол.....	13
3.	К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение XVI. Исследование кинетики совместного оксиметилирования резорцина и 5-метилрезорцина.....	23
4.	Ю.-А.А. Старкопф, Х.А. Йокк. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение XVII. Оценка достоверности параметров реакции оксиметилирования.....	33
5.	П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кӛӛзель, Х.Э. Раудсепп. Исследование сополиконденсации оксиметилфенолов с резорцинами.....	41
6.	Horiki, S., Mori, T. Gelation Time of Resorcinol Resins and its Prolongation by "Pouring - more". Technique.....	51
7.	Ю.-А.А. Старкопф, Г.Э. Тарго, А.Р. Вайнола, Э.Р. Заммер. Об испытании клееных деревянных балок заводского изготовления.....	61
8.	Ю.А. Таннер, Л.А. Никитченко, У.Л. Каллабус. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение III. Изучение распределения модификатора в древесине методом сканирующей электронной микроскопии.....	71
9.	А.В. Силлаиыӛ. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение IV. Гидротермическая обработка лиственной древесины в процессе термохимического модифицирования.....	79

10. Т.Ф. Сюльд, К.Р. Кийслер. О влиянии остаточных напряжений на прочностные свойства дивинилацетиленовых полимерных покрытий..... 87
11. Ю.Ф. Вабаоя, С.Л. Высоцкий. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение УП. О модифицированном термоотверждаемом невысыхающем клее типа КВН и его машинном нанесении на основы..... 95

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Труды ТПИ № 534

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

Сборник статей У

Редактор Х. Тамвелкус. Техн. редактор М. Тамме

Сборник утвержден коллегией трудов ТПИ 06.05.82

Подписано к печати 10.11.82

Формат 60x90/16. Печ. л. 6,75 + 0,5 прил.

Уч.-изд. л. 5,8. Тираж 300

МВ-03792

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 532

Ц е н а 90 коп.

© Таллинский политехнический институт, 1982







Цена 90 коп.