

№ 6. /
631

ISSN 0136-3549
0320-3468

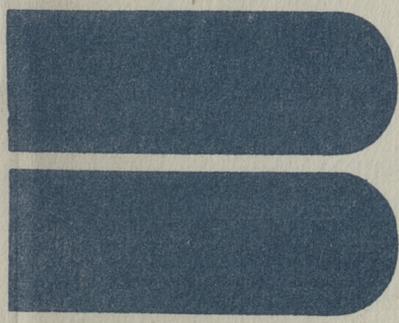
TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

631

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'86

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ



ТПИ
88

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 688.365.6:678.832.32.21



СИНТЕЗ

И

ПРИМЕНЕНИЕ

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ

КЛЕЕВ

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 631
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

Сборник статей IX

Сборник статей IX

На русском языке

Редактор А. Вийкна

Техн. ред. М. Тамме

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 30.04.86

Подписано к печати 29.01.87

МВ-01333

Формат 60x90/16. Печ. л. 6,5 + 0,5. Уч.-изд. л. 5,6

Тираж 300. Зак. № 45

Цена 85 коп.

Таллинский политехнический институт, 200108 Таллин,

Эхитаяте тез, 5. Ротапринт ТПИ, 200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9

© Таллинский политехнический институт, 1986

Таллин 1986

УДК 678.6:547.568+547.565.2

П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёзель

СОКОНДЕНСАЦИЯ ОКСИМЕТИЛФЕНОЛОВ И РЕЗОРЦИНОВ
В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Закономерности конденсации оксиметилфенолов и их со-
конденсации с резорцинами являются сравнительно малоизучен-
ными в связи с аналитическими трудностями. Показано, что
реакция имеет второй порядок в отношении о-оксиметилфенола
(салигенина) при его конденсации с резорцином [1]. Однако
при расчете содержания оксиметильных групп по данным бро-
мирования предполагают, что единственным продуктом реакции
является 2,2',4'-триоксифенилметан. ПХ/ЯМР¹³C анализом
показано, что кроме последнего продукт реакции содержит и
тример с двукратно замещенным кольцом резорцина [2]. Проб-
лема более осложняется в случае смеси оксиметильных произ-
водных фенола, представляющих практический интерес. Нами
более подробно изучена некаталитическая соконденсация в
расплаве некоторых оксиметильных производных крезолов и
ксиленолов с резорцином или 5-метилрезорцином [3]. Реакция
в отношении оксиметильных групп, изменение которых опре-
делено по ЯМР¹H, имеет первый порядок. Отклонение от за-
кономерности первого порядка зависит от относительной ско-
рости повторного замещения в резорцинах. В случае оксime-
тилксиленолов имеется большое преимущество (в 4-5 раз) в
скорости гомоконденсации или соконденсации орто-производ-
ного по сравнению с пара-производным. По литературным дан-
ным обычно более активными считают п-оксиметильные груп-
пы. Причиной является, видимо, применение при конденсации
щелочного катализатора [4-6] или повышенная реакционная
способность п-оксиметильных групп в ди- или триметилфено-
лах [6, 7]. То же самое наблюдается при соконденсации сме-
си оксиметилфенолов с резорцинами [2].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследо-
вания конденсации оксиметильных производных крезолов и кси-

ленолов с резорцином или 5-метилрезорцином в присутствии щелочного катализатора. Используя возможности ^1H ЯМР-анализа (различия в химических сдвигах от о- и п-оксиметильных групп или метиленовых групп, обсуждаются также результаты совместной конденсации смеси о- и п-оксиметильных производных с резорцином (или 5-метилрезорцином)).

Описание эксперимента. В качестве оксиметилфенолов [3] применяли 6-оксиметил-2,4-диметилфенол (о-МКс), 4-оксиметил-2,6-диметилфенол (п-МКс), 2,6-диоксиметил-4-метилфенол (ДМ-п-Кр) и 4,6-диоксиметил-2-метилфенол (ДМ-о-Кр). Опыты соконденсации с резорцином (Р) и 5-метилрезорцином (5-МР) проводили в расплаве при 120 °С в присутствии различных количеств NaOH. При этом применяли эквимольное соотношение оксиметильных (ОМ) групп и Р (5-МР). За реакциями соконденсации следили по спектрам ЯМР ^1H в растворе пиридина (спектрометр TESLA BS-567, 100 МГц). ^1H химические сдвиги ($-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-$) определяли от гексаметилдисилоксана. Интегрированием сигналов получили содержание соответствующих групп.

Результаты и обсуждение. При изучении хода соконденсации выяснилось, что в присутствии щелочного катализатора также действует линейная зависимость логарифма концентрации ОМ-групп от времени. Для доказательства на рис. 1 приведены

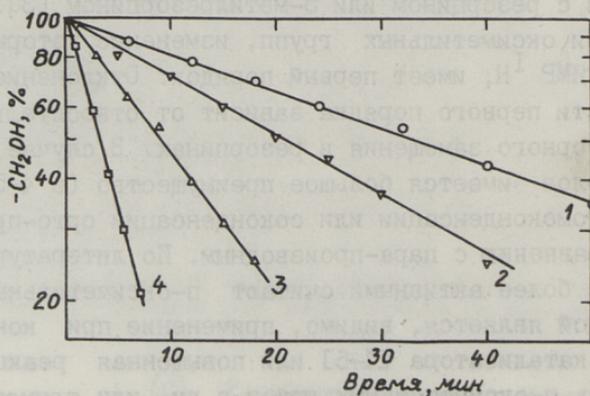


Рис. 1. Содержание оксиметильных групп в зависимости от продолжительности реакции.

1 - о-МКс : Р : NaOH (1:1:0,05)

2 - о-МКс : Р : NaOH (1:1:0,15)

3 - п-МКс : Р : NaOH (1:1:0,05)

4 - п-МКс : Р : NaOH (1:1:0,15)

некоторые примеры. Учитывая разницу в химических сдвигах от о- и п-ОМ-групп [3], при соконденсации смеси о-МКс и п-МКс или ДМ-о-Кр с Р (5-МР) можно отдельно определить изменение содержания о- и п-ОМ-групп (примеры на рис. 2). Соответствующие константы скорости реакции первого порядка в отношении ОМ-групп представлены в табл. 1 и 2.

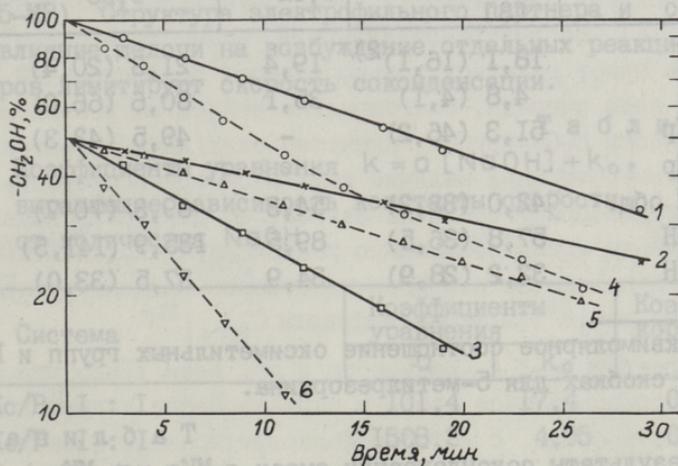


Рис. 2. Содержание оксиметильных групп в зависимости от продолжительности реакции.

— п-МКс : о-МКс : 5-МР : NaOH (1:1:2:0,1)

--- ДМ-о-Кр : Р : NaOH (1:2:0,05)

1 и 4 — оксиметильные группы

2 и 5 — о-оксиметильные группы

3 и 6 — п-оксиметильные группы.

Используя линейную зависимость константы скорости от количества щелочного катализатора для некоторых систем, методом наименьших квадратов получены коэффициенты (табл. 3) уравнения

$$k = a [\text{NaOH}] + k_0,$$

где $[\text{NaOH}]$ — количество NaOH в молях на I моль ОМФ,

k_0 — константа скорости при отсутствии NaOH, $\text{мин}^{-1} \cdot 10^3$,

a — константа.

Из полученных данных явно вытекает преимущественное влияние щелочного катализатора на конденсацию п-ОМ-групп. Можно рассчитывать, что уже начиная с количества NaOH

Т а б л и ц а 1

Результаты соконденсации оксиметилфенолов
с резорцинами в присутствии NaOH

Оксиметил- фенол I)	Константа скорости конденсации OM-групп, мин ⁻¹ · 10 ³			
	молярное соотношение NaOH/OMФ			
	без NaOH [3]	0,02	0,05	0,15
о-МКс	18,1 (16,1) ²⁾	19,4	21,3 (20,4)	33,0
п-МКс	4,8 (4,1)	35,1	80,6 (66,0)	231,1
DM-п-Кр	51,3 (46,2)	-	49,5 (43,3)	53,3
DM-о-Кр				
-CH ₂ OH общ.	42,0 (32,2)	54,3	69,3 (70,7)	138,6
п-CH ₂ OH	57,8 (36,5)	89,5	135,9 (141,5)	315,1
о-CH ₂ OH	32,2 (28,9)	34,9	37,5 (33,0)	60,3

1) - эквимольное соотношение оксиметильных групп и Р (5-МР)

2) - в скобках для 5-метилрезорцина.

Т а б л и ц а 2

Результаты соконденсации смеси о-МКс и п-МКс
с резорцинами (1 : 1 : 2) в присутствии NaOH

Молярное соотношение NaOH/OMФ	Константа скорости конденсации OM-групп, мин ⁻¹ · 10 ³		
	k _{общая}	k _{о-МКс}	k _{п-МКс}
0	10,5 (9,9) ^x	15,8 (15,4)	5,8 (5,3)
0,005	12,4	16,1	9,2
0,0125	17,3	16,7	18,7
0,025	23,9	19,5	32,2
0,05	40,7 (39,6)	25,7 (25,2)	63,0 (63,0)

^x в скобках для 5-метилрезорцина.

0,0088 молей (о-МКс/Р и п-МКс/Р) или 0,0107 молей (о-МКс/
/п-МКс/Р) скорость соконденсации п-OM групп превышает ско-
рость соконденсации о-OM групп. При одновременной соконден-
сации OM-групп обоих типов (о-МКс/п-МКс/Р или DM-о-Кр/Р)
происходит некоторое сближение их реакционных способностей,

несмотря на то, что в последнем случае повышается реакционная способность обеих групп. При соконденсации с Р (5-МР) соединения с двумя о-ОМ-группами скорость реакции практически не зависит от щелочного катализатора.

Влияние щелочного катализатора мало отражается на действии резонансных гибридов иона нуклеофильного партнера [8]. Иначе невозможно объяснить малую зависимость скорости реакции от применяемого резорцинового партнера (Р или 5-МР). Структура электрофильного партнера и селективное влияние щелочи на возбуждение отдельных реакционных центров лимитируют скорость соконденсации.

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты уравнения $k = a [NaOH] + k_0$,
выражающие зависимость константы скорости
от количества NaOH

Система	Коэффициенты уравнения		Коэффициент корреляции r
	a	k ₀	
о-МКс/Р I : I	101,4	17,4	0,9921
п-МКс/Р I : I	1508,2	4,95	0,9999
о-МКс/п-МКс/Р I : I : 2			
ОМФ общая	609,4	9,69	0,9982
о-МКс	149,9	15,4	0,9637
п-МКс	1148,6	4,8	0,9990
ДМ-о-Кр/Р I : 2			
-CH ₂ OH общая	647,4	40,4	0,9985
о-CH ₂ OH	191,6	30,7	0,9890
п-CH ₂ OH	1725,1	54,7	0,9995

Решающим фактором при этом является образование более прочной внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксильной группы и кислородом о-ОМ-группы. Несмотря на то, что нет согласия в объяснении повышенной реакционной способности о-оксиальдегидов [9], можно сделать вывод, что ввиду электронодонорных свойств кислорода происходит дополнительная поляризация в ОМ-группе и увеличивается положительный заряд на углероде. Это приводит к увеличению реакционной способности. Образование внутримолекулярной водородной связи содействует индуктивному смещению элек-

тронной плотности в ароматическое кольцо, что приводит к повышению реакционной способности *OM*-групп [10]. При наличии в молекуле и *p-OM*-группы предпочтительно конденсируется последняя, исходя из большей стабильности резонансных гибридов с пара-положением [11].

В присутствии щелочного катализатора благодаря фенолят-иону повышается значение индуктивного смещения. Преимущественно повышается реакционная способность *p-OM*-группы из-за большей стабильности π -хинонметидных резонансных гибридов [11]. Во внутримолекулярной водородной связи донором протона может являться только водород оксиметильной группы. Это, в свою очередь, благоприятно влияет на реакционную способность *p-OM*-групп. Равенство этих двух эффектов приводит к тому, что при наличии двух *o-OM*-групп скорость соконденсации практически не зависит от щелочного катализатора. В то же время повышенную реакционную способность приобретает *p*-положение или преимущественно конденсируются *p-OM*-группы, как в триоксиметилфеноле [7].

Предложенная А. Завицасом и др. идея [12], что соотношение образовавшихся орто- и пара-изомеров является функцией свойств среды, с которым логарифм константы скорости находится в линейной зависимости, справедлива и в наших исследованиях (см. рис. 3).

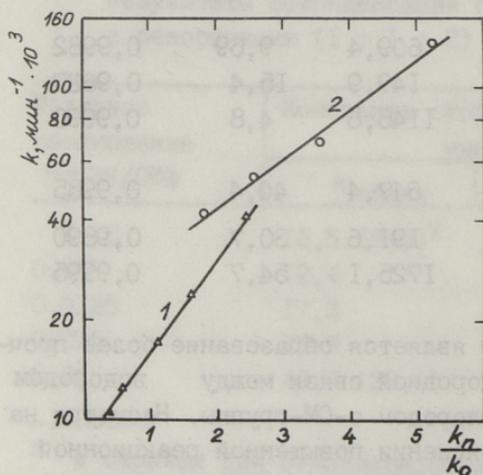


Рис. 3. Зависимость между константами скоростей и соотношением при соконденсации в присутствии разных количеств щелочи.

- 1 - *o*-МКс : *p*-МКс : Р (табл. 2)
 2 - ДМ-*o*-Кр : Р (табл.1)

находится в линейной зависимости, справедлива и в наших исследованиях (см. рис. 3).

При исследовании некаталитической конденсации [3] причиной отклонения от закономерности первого порядка мы считали неоднократное замещение в резорцинах, доля которого зависит от соотношения *OM*Ф/Р (5-МР). Приведенные на рис. 4 спектры показывают существенное влияние щелочного катализатора на состав продуктов конденсации *o*-МКс и Р или 5-МР. Щелочной катализатор сильно

одна из основных задач при исследовании сококонденсатов является определение их состава. При соотнесении этого значения с известными значениями можно выявить, что со-

данный элемент в составе сококонденсатов встречается в виде различных соединений. Исследования по всем этим направлениям ведутся в настоящее время. В настоящее время не имеется данных о влиянии различных факторов на состав сококонденсатов при их конденсации.

Важным фактором является соотношение компонентов в смеси. В настоящее время исследуется влияние соотношения компонентов в смеси на состав сококонденсатов.

Важным фактором является время конденсации. В настоящее время исследуется влияние времени конденсации на состав сококонденсатов.

Важным фактором является температура конденсации. В настоящее время исследуется влияние температуры конденсации на состав сококонденсатов.

Важным фактором является влажность воздуха. В настоящее время исследуется влияние влажности воздуха на состав сококонденсатов.

Важным фактором является pH среды. В настоящее время исследуется влияние pH среды на состав сококонденсатов.

Важным фактором является наличие примесей. В настоящее время исследуется влияние примесей на состав сококонденсатов.

Важным фактором является тип сырья. В настоящее время исследуется влияние типа сырья на состав сококонденсатов.

Важным фактором является метод конденсации. В настоящее время исследуется влияние метода конденсации на состав сококонденсатов.

Важным фактором является время хранения. В настоящее время исследуется влияние времени хранения на состав сококонденсатов.

Важным фактором является место хранения. В настоящее время исследуется влияние места хранения на состав сококонденсатов.

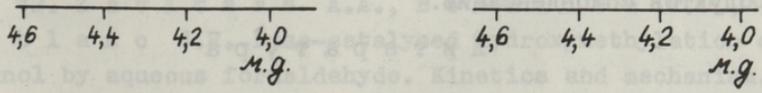
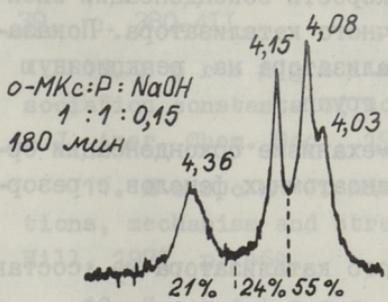
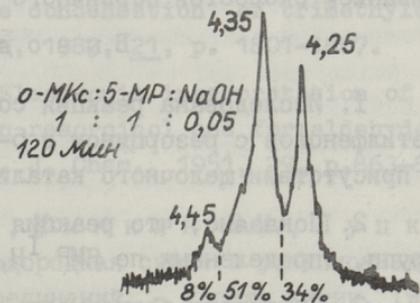
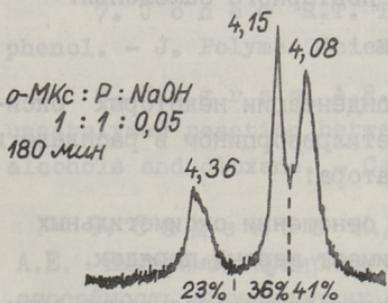
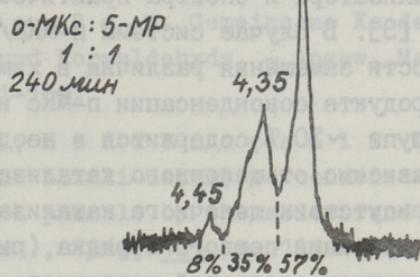
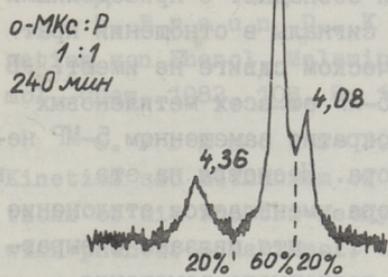


Рис. 4. Спектры ЯМР ¹Н сококонденсатов.

сдвигает соконденсацию в сторону образования неоднократно замещенного Р (5-МР) (^1H сдвиги соответственно при 4,08 и 4,35 м.д.). При сопоставлении этого явления с изменением содержания ОМ-групп (напр., рис. 1) можно вывести, что скорости замещения в кольце Р (5-МР) являются приблизительно одинаковыми. Неожиданно во всех других изученных системах состав продуктов не меняется при применении щелочного катализатора и спектры практически совпадают с приведенными в [3]. В случае системы п-МКс/Р сигналы в отношении кратности замещения различия в химическом сдвиге не имеют. В продукте соконденсации п-МКс и 5-МР от всех метиленовых групп $\sim 30\%$ содержится в неоднократно замещенном 5-МР независимо от щелочного катализатора. Несмотря на это, в присутствии щелочного катализатора уменьшается отклонение от реакции первого порядка (рис. 1), что связано с выравниванием скоростей первичного и повторного замещения.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция соконденсации некоторых оксиметилфенолов с резорцином и 5-метилрезорцином в расплаве и в присутствии щелочного катализатора.

2. Показано, что реакция в отношении оксиметильных групп, определенных по ЯМР ^1H , имеет первый порядок.

3. Приведена зависимость скорости соконденсации оксиметилфенолов от количества щелочного катализатора. Показано преимущественное влияние катализатора на реакционную способность пара-оксиметильных групп.

4. Обсуждаются различия в механизме соконденсации орто- и пара-оксиметильных групп одноатомных фенолов с резорцинами.

5. Показано влияние щелочного катализатора на состав продуктов соконденсации.

Л и т е р а т у р а

1. Sprung M.M., Gladstone M.T. A study of some condensations of o-methylolphenol. - J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, N 8, p. 2907-2913.

2. Липпмаа Х., Вялимяэ Т., Кристьянсон П. ПИХ/ЯМР ^{13}C анализ фенолрезорцинформальдегидных смол. - Изв. АН ЭССР, 1984, 33, с. 262-271.

3. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф.,
С а у л А.Н. Соко конденсация оксиметильных производных ме-
тилфенолов с резорцинами. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та,
1985, № 607, с. 27-40.
4. Y e d d a n a p a l l i L.M., F r a n c i s D.J.
Kinetics and mechanism of the alkali catalysed condensation
of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol.
- Makromol. Chem. 1962, 55, p. 74-86.
5. B r a u n D., K r a u b e W. Gemeinsame Kondensa-
tion von Phenol, Melamin und Formaldehide. - Angew. Makro-
mol. Chem. 1982, 108, S. 141-159.
6. F r a n c i s D.J., Y e d d a n a p a l l i L.M.
Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensa-
tions of di- and tri-methylol phenols by themselves and
with phenol. - Makromol. Chem., 1969, 125, p. 119-125.
7. J o n e s R.T. The condensation of trimethylol-
phenol. - J. Polymer Science, 1983, 21, p. 1801-1807.
8. I n g r a m A.R. Electronic interpretation of the
uncatalyzed reaction between resorcinol and formaldehyde in
alcohols and dioxane. - Can. J. Chem., 1951, 29, p.863-870.
9. С а д е к о в И.Д., М и н к и н В.И., Л у ц к и й
А.Е. Внутримолекулярная водородная связь и реакционная
способность органических соединений. - Успехи химии, 1970,
39, с. 380-411.
10. S p r e n g l i n g G.R., L e w i s C.W. Dis-
sociation constants of some phenols and methylol phenols.
- J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 11, p. 5709-5711.
11. M a r c h J. Advanced organic chemistry. Reac-
tions, mechanism and structure. 2nd Ed., N. Y.: McGraw-
Hill, 1977, p. 464.
12. Z a v i t s a s A.A., B e a u l i e u R.D.,
L e b l a n c J.R. Base-catalysed hydroxymethylation of
phenol by aqueous formaldehyde. Kinetics and mechanism. -
J. Polymer Science, 1968, 6, p. 2541-2559.

P. Christjanson

A. Koosel

Cocondensation of Hydroxymethylphenols with Resorcinol
and 5-Methylresorcinol in the Presence of Alkaline Catalyst

Abstract

Cocondensation reaction of 6-hydroxymethyl-2,4-dimethylphenol, 4-hydroxymethyl-2,6-dimethylphenol, 2,6-dihydroxymethyl-4-methylphenol and 4,6-dihydroxymethyl-2-methylphenol with resorcinol and 5-methylresorcinol in melt has been studied in the presence of NaOH. First order reaction with respect to hydroxymethyl groups, determined from ^1H NMR spectra, has been observed. Relationship between the cocondensation rate and the catalyst amount shows that variation of catalyst amount affects mostly the reactivity of para-hydroxymethyl groups. In the case 2,6-dihydroxymethyl-4-methylphenol, the catalyst amount has practically no effect on the reaction rate. The degree of substitution in resorcinol and 5-methylresorcinol rings is substantially increased in cocondensation with 6-hydroxymethyl-2,4-dimethylphenol in the presence of NaOH.

Peculiarities in the mechanism of cocondensation of ortho- and para-hydroxymethylphenols with dihydric phenols are discussed.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

СООБЩЕНИЕ XII

ЯМР ^{13}C ОТВЕРЖДЕННЫХ РЕЗОРЦИН-И
5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Спектрометрия ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе дает уникальную, недоступную для других методов информацию о химической природе отвержденных смол и о завершенности реакции поликонденсации. С развитием этого метода существенно расширились возможности сопоставления особенностей химической структуры с прочностно-эластичными свойствами отвержденных смол. Для изучения поликонденсационных формальдегидных смол эта методика была впервые применена в наших работах [1-3], в которых была охарактеризована структура некоторых образцов отвержденных резорцинформальдегидных (Р/ФА) смол. Спектры ЯМР ^{13}C отвержденных фенолформальдегидных (Ф/ФА) смол изучены в ряде работ, начиная с 1980 г. [4-8]. Установлено, что реакция поликонденсации в резольной Ф/ФА/NaOH = 1/2/0,01 смоле далеко не завершена после 24-часового нагревания при 110 °С [4]. В спектре наблюдаются сигналы непрореагировавших $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп и даже формальдегида (ФА). Предположение о присутствии диметилэфирных мостиковых связей остается недоказанным ввиду перекрывания сигналов всех различных $-\text{CH}_2\text{O}-$ групп в приведенном спектре (22,6 МГц). Все ароматические углероды кроме гидроксилзамещенного (150 м.д.) образуют один пик (130 м.д.). Не разрешены также сигналы п, п', о, п' и о, о'- CH_2 -групп (41-30 м.д.), что препятствует количественной оценке изомерного состава смолы.

При помощи этой же техники (15,09 МГц) изучены резольные Ф/ФА/NaOH смолы с различными молярными соотношениями

реагентов [5]. При интерпретации спектров использована информация, полученная методом прерванной развязки и измерением времен релаксации. Кроме вышеуказанных структурных фрагментов предположено присутствие полуароматических эфиров $\text{Ar-O-CH}_2\text{-Ar}$, образующихся в реакции $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп с фенольными $-\text{OH}$ группами. К этой структуре отнесены сигналы при 160 м.д. ($=\text{C-O}$) и частично сигналы при 68-70 м.д. ($-\text{CH}_2\text{-O}$). При этом кажется противоречивым, что наивысшая интенсивность сигнала при 160 м.д. наблюдается в спектрах смол более низкими молекулярными массами и наиболее длинными временами гелеобразования, т.е. в случае более низкой степени поликонденсации. Такие смолы содержат относительно больше свободного Φ и отнократно замещенных концевых колец, сигнал $=\text{C-O}$ которых совпадает с сигналом $=\text{C-O}$ предположенных эфиров при 160 м.д. Отмечено, что образование $\text{Ar-O-CH}_2\text{-Ar}$ фрагментов происходит только в процессе отверждения смол. Однако в опубликованных спектрах неотвержденных смол наблюдается заметная интенсивность сигнала при 160 м.д. (свободный Φ), как части широкого пика $=\text{C-O}$ с максимумом при 150 м.д. (дву- и трехкратно замещенный Φ). Изменения интенсивности сигнала при 160 м.д. могут быть связаны и с различием о,п-ориентации замещения в кольцах Φ в зависимости от молярного соотношения $\Phi/\Phi\text{A}/\text{NaOH}$. В спектрах смол с более низким исходным содержанием ΦA и NaOH повышение интенсивности сигнала при 160 м.д. сопутствует повышению интенсивности плеча при 40 м.д. (п,п'- $\text{CH}_2\text{-}$) в составе суммарного пика $-\text{CH}_2\text{-}$ групп [5]. Это означает увеличение содержания п-замещенных колец Φ . Химический сдвиг ^{13}C (XC^{13}C) $=\text{C-OH}$ п-замещенного кольца Φ практически совпадает с XC^{13}C $=\text{C-O}$ свободного Φ , повышая интенсивность суммарного сигнала при 160 м.д.

На основе этих соображений вывод о прореагировании фенольных $-\text{OH}$ групп в заметных количествах оказывается маловероятным. Кроме того, анализом (ИК, ВЭЖХ) щелочного гидролизата полностью отвержденной $\Phi/\Phi\text{A}$ смолы доказано, что фенольные $-\text{OH}$ группы не вступают в реакцию поликонденсации [9].

Сомнителен также вывод о том, что $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы или расщепляющийся от них ΦA вступают в реакцию с мостиковыми $-\text{CH}_2\text{-}$ группами с образованием фрагментов $\text{Ar-CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-Ar}$, $(\text{Ar})_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-}(\text{Ar})_2$ и $(\text{Ar})_2\text{-CH-CH}_2\text{-Ar}$, содержащих $>\text{CH-}$ группы (42-57 м.д.). Интенсивность сигнала в этой области спектров незначительно превышает уровень сигнала шума.

Основной реакцией при отверждении резолов является про-реагирование $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп со свободными положениями фенольного кольца с образованием $-\text{CH}_2-$ мостиковых связей, что отражено и в спектрах [5].

Этой же методикой (15, I и 25, I МГц) и применением деконволюции пиков изучено отверждение новолачных Ф/ФА смол гексаметилентетрамином [6]. Найдено, что основные изменения в структуре смолы при 135 °С происходят в течение первых 15 минут. Увеличение интенсивности сигнала при 125 м.д. ($\text{o}-\text{C}-\text{CH}_2-$) и уширение пиков приписывают образованию межцепных связей. Нужно отметить, что уширение сигналов указывает также на гетерогенность изомерного состава смолы, поскольку в спектрах смол с более однородной химической структурой (орто-новолаков) наблюдаются более узкие сигналы.

Изучено также термическое разложение отвержденных резольных Ф/ФА смол. Указывается на различие механизма разложения на воздухе и в вакууме. В обоих случаях в первую очередь исчезают $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы. Затем на воздухе при 300 °С наблюдается окисление $-\text{CH}_2-$ групп с образованием альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их ангидридов. В вакууме разложение идет по другому механизму, наблюдается образование метильных групп [7].

В настоящей работе метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе применяется для изучения отвержденных резорцин-5-метилрезорцин- и фенолформальдегидных смол (Р/ФА, МР/ФА, Ф/ФА).

Экспериментальная часть. Изученные на стадии фторконденсата Р/ФА = I/0,5 смолы, синтезированные в водном растворе, в растворе этанола, в присутствии NaOH и $\text{Mg}(\text{OCOCCH}_3)_2$ и в водном растворе с гексаметилентетрамином (ГМТА) [2] отверждались прибавлением 3%-ного формалина или ГМТА (Р/ФА = I/I,2). После выдерживания при комнатной температуре в течение одних суток, образцы нагревали при 40 °С до полного отверждения.

Для изучения влияния воды в процессе поликонденсации на структуру отвержденных смол синтезировали Р(МР)/ФА = I/I,2 смолы с применением параформальдегида (ПФ) в качестве реагента. Поликонденсацию проводили в одной стадии в расплаве или в водной среде (40 % от исходной смеси). После перемешивания реагентов в ступке смесь поместили в колбу, тем-

пературу подняли до 80–90 °С, при которой реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут до одного часа. Дополнительное отверждение было проведено при 120 °С (3–15 ч).

Спектры ЯМР ^{13}C тонких порошковых образцов были сняты при 50,31 МГц и 90,56 МГц на ЯМР-спектрометрах типа СХР-200 и СХР-360 ("Брукер", ФРГ) с применением кросс-поляризации и быстрого механического вращения образца (цилиндрический керамический ротор) под "магическим" углом к внешнему магнитному полю [10]. Были использованы следующие условия опыта: частота вращения от 3 до 9 кГц, число накоплений до 20000, время цикла 3 с. Все химические сдвиги были измерены от внешнего адамантана или гексаметилбензола, но отнесены к внешнему тетраметилсилану. Несмотря на высокое предельное разрешение (0,1 м.д.), ввиду большой неоднородной ширины линий (10 м.д.) близлежащие (в пределах 5 м.д.) сигналы углеродов в кольцах Р и МР (С-ОН концевые 160 м.д. и внутривещные 155–151 м.д.; С4-СН₂- 118–120 м.д. и С2-СН₂- 112–115 м.д.; С4 108–110 м.д. и С2 101–104 м.д.; 4,4'-СН₂- 30 м.д. (Р), 23 м.д. (МР) и 2,4'-СН₂- 24 м.д. (Р), 21 м.д. (МР)) группируются, но не разрешаются. Это делает невозможным количественное определение изомерного состава поликонденсатов. По этой причине и из-за искажения интенсивности сигналов, ввиду образования боковых полос вращения, результаты анализа спектров имеют качественный характер.

Обсуждение результатов. Анализ спектров отвержденных Р/ФА фторконденсатов показывает, что реакция с формалином на стадии отверждения проходит по закономерностям, наблюдаемым на стадии синтеза фторконденсатов. Высокая интенсивность преобладающих сигналов при 120 м.д. и 29 м.д. (С4-СН₂- и 4,4'-СН₂-) указывает на преимущественное исчерпывание 4,6-положений колец Р (рис. 1.1). Сигнал свободных С4 (108 м.д.) присутствует в виде слабого плеча на полосе непрореагировавших С2 при 104 м.д. Замещение в положении 2 между -ОН группами характеризуется неразрешенным плечом (С2-СН₂- ~116 м.д.) на полосе 120 м.д. или асимметрией этой полосы в соответствующую сторону. То же самое наблюдается в алифатической части спектра, плечо (~22 м.д. для 2,4'-СН₂-) и асимметрия полосы при 29 м.д. подтверждают присутствие заметного количества 2,4'-СН₂-групп наряду с преобладающими 4,4'-СН₂-группами.

Спектры пяти изученных образцов весьма сходны. Это указывает на незначительный эффект примененных катализаторов на изомерный состав отвержденных смол. То же самое наблюдалось и в стадии форконденсата [2]. В то же время отвержденные смолы, несомненно, различаются по молекулярно-массовому распределению и по средним молекулярным массам (ММ), как и в стадии форконденсатов.

Спектры, снятые для Р/ФА смол, полученных в растворе воды или этанола и в присутствии NaOH с применением усовершенствованной техники для подавления боковых полос вращения при высокой скорости вращения ротора (9,2 кГц) показывают, что лишь незначительная доля от ФА осталась непрореагированной (рис. 1.2).

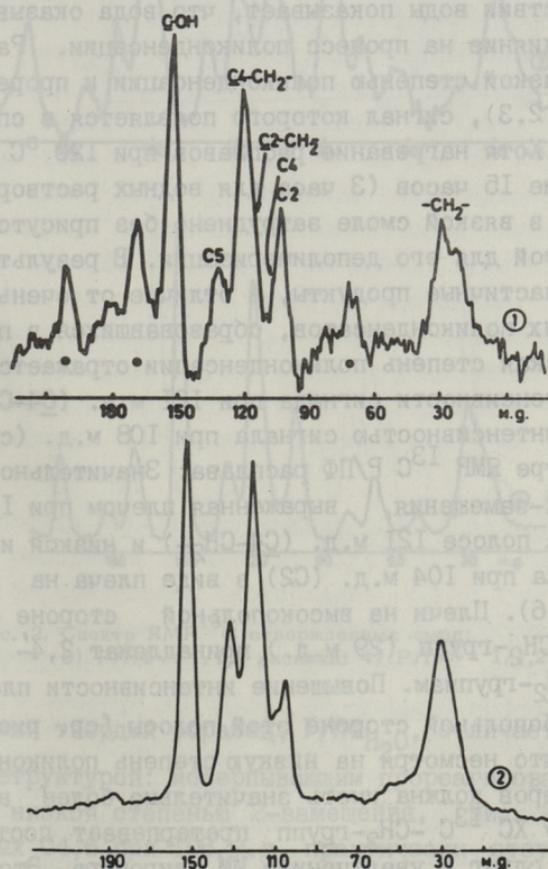


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C отвержденных смол:
 1) Р/ФА, $\text{H}_2\text{O} = 1/1,2$, полученная отверждением форконденсата,
 · - боковые полосы вращения; 2) Р/ФА/NaOH = 1/1,2/0,08 отвержденный форконденсат.

Плецо низкой интенсивности при 48 до 54 м.д. может означать присутствие ФА в виде $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп. Рассчитанные ХС ^{13}C 4- CH_2OH и 2- CH_2OH групп составляют 58-59 м.д. и 55-56 м.д., соответственно, в зависимости от степени замещения в кольце Р. В спектре ЯМР ^{13}C щелочной Р/ФА реакционной смеси сигналы $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп появляются в области 50-70 м.д. [11]. Слабый сигнал при 190 м.д. в спектрах всех изученных смол принадлежит, по-видимому, $\text{C}=\text{O}$ группам в соединениях типа бензофенона, образующихся в процессе окисления $-\text{CH}_2-$ групп [12] (см. рис. 1.2).

Сравнение спектров ЯМР ^{13}C твердых Р/ПФ и МР/ПФ=1/1,2 поликонденсатов, синтезированных в одной стадии в расплаве или в присутствии воды показывает, что вода оказывает существенное влияние на процесс поликонденсации. Расплавы отличаются низкой степенью поликонденсации и прореагирования ПФ (рис. 2.3), сигнал которого появляется в спектре при 88 м.д. Хотя нагревание расплавов при 120 °С продолжалось в течение 15 часов (3 часа для водных растворов), реагирование ПФ в вязкой смоле затруднено без присутствия воды, необходимой для его деполимеризации. В результате образовались пластичные продукты, в отличие от очень твердых стеклообразных поликонденсатов, образовавшихся в присутствии воды. Низкая степень поликонденсации отражается также на низкой интенсивности сигнала при 121 м.д. (C_4-CH_2-) по сравнению с интенсивностью сигнала при 108 м.д. (свободные $\text{C}_{4,6}$) в спектре ЯМР ^{13}C Р/ПФ расплава. Значительно повышена степень 2-замещения, выраженная плечом при 118 м.д. (C_2-CH_2-) на полосе 121 м.д. (C_4-CH_2-) и низкой интенсивностью сигнала при 104 м.д. (C_2) в виде плеча на полосе 108 м.д. ($\text{C}_{4,6}$). Плечи на высокопольной стороне суммарной полосы $-\text{CH}_2-$ групп (29 м.д.) принадлежат 2,4'- и, возможно, 2,2'- CH_2- группам. Повышение интенсивности плеча (31 м.д.) на слабопольной стороне этой полосы (ср. рис. 1.1) показывает, что несмотря на низкую степень поликонденсации, часть олигомеров должна иметь значительно более высокую ММ, поскольку ХС ^{13}C $-\text{CH}_2-$ групп претерпевает постепенный слабопольный сдвиг с увеличением ММ олигомера. Это явление указывает на уширение молекулярно-массового распре-

ления (ММР) в расплаве, ухудшающее эксплуатационные свойства смолы. Неоднородность изомерного состава олигомеров снижает регулярность расположения -ОН групп в олигомерных цепях, а вместе с тем и регулярность пространственной структуры, образующейся через Н-связи.

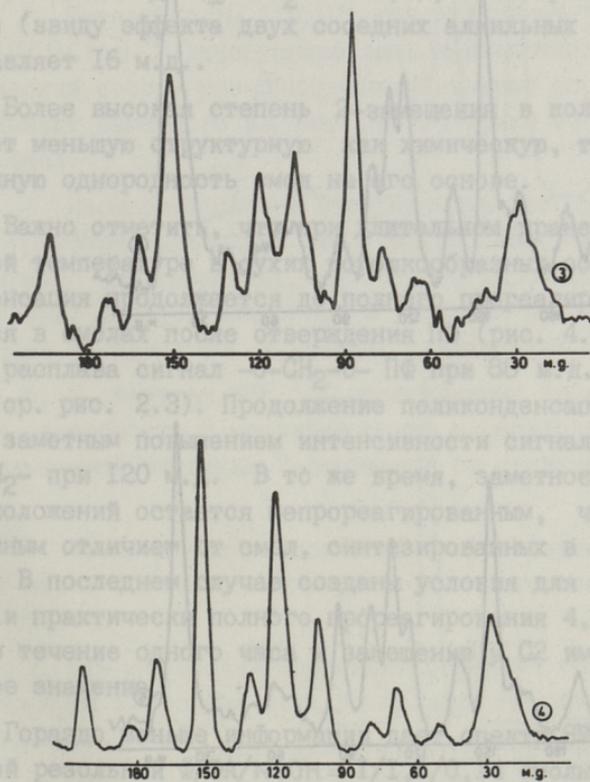


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C отверженных смол:
 3) Р/ПФ = 1/1,2 расплав; 4) Р/ПФ = 1/1,2 в воде.

Самый твердый образец, Р/ПФ $_{\text{H}_2\text{O}}$, отличается самой регулярной структурой: исчерпывающим прореагированием 4,6-положений и низкой степенью 2-замещения, (рис. 2.4). Сигнал свободных С4,6 при 108 м.д. практически отсутствует. Из-за низкой степени 2-замещения сигнал $\underline{\text{C}}2\text{-CH}_2\text{-}$ не образует даже плеча на весьма симметричной полосе при 121 м.д. ($\text{C4-CH}_2\text{-}$). Относительная однородность ММР и расположения $\text{-CH}_2\text{-}$ групп

характеризуется более узким пиком при 29 м.д. (ср. рис. 2.3). С точки зрения образования малодефектных пространственных структур смола с вышеприведенными характеристиками считается более качественной.

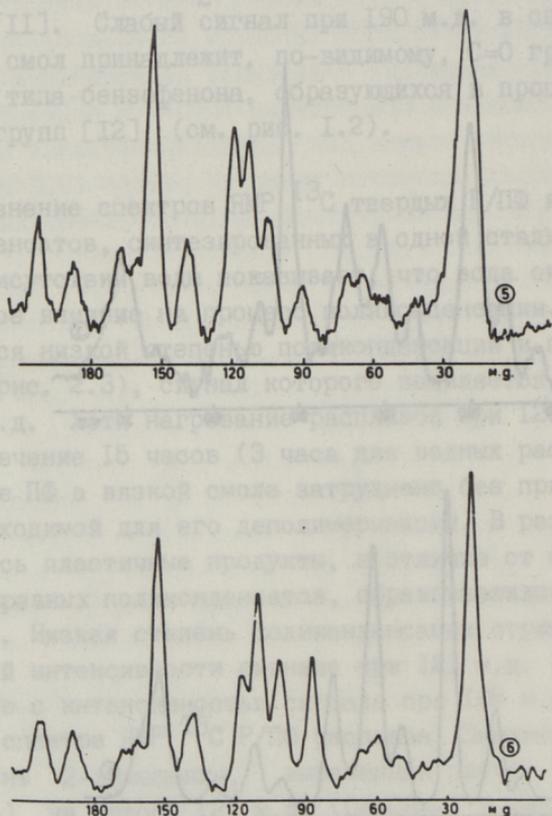


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C отверженных смол:
5) МР/ПФ = 1/1,2 в воде; 6) МР/ПФ = 1/1,2 расплав.

В случае аналогичных МР/ПФ = 1/1,2 поликонденсатов наблюдаются те же общие особенности. Кроме того проявляется ориентирующий эффект 5- CH_3 группы в МР, приводящий к повышенной степени 2-замещения, особенно в расплаве (рис. 3.5, 3.6). В спектре расплава (3.6) сигнал $\underline{\text{C}}2\text{-CH}_2\text{-}$ при III м.д. существенно превышает сигнал $\underline{\text{C}}4\text{-CH}_2\text{-}$ при II8 м.д. по интенсивности. В одинаковых условиях синтеза, с более реакционноспособным МР прореагировало большее количество ПФ

(88 м.д.), чем с Р (ср. рис. 2.3). Оценка изомерного состава МР/ПФ смол затруднена из-за совпадения уширенных сигналов $-\text{CH}_2-$ групп с интенсивными сигналами $5-\text{CH}_3$ групп МР при 20 м.д. Можно только отметить, что уширение суммарного сигнала при 20 м.д. в спектре МР/ПФ_{H₂O} смолы (рис. 3.5) обусловлено преобладанием 4,6-замещенных колец (II8 м.д.) (C_4-CH_2-) > II2 м.д. (C_2-CH_2- + $\text{C}_{4,6}$), в которых ХС ^{13}C $5-\text{CH}_3$ групп (ввиду эффекта двух соседних алкильных заместителей) составляет I6 м.д..

Более высокая степень 2-замещения в кольце МР обуславливает меньшую структурную как химическую, так и пространственную однородность смол на его основе.

Важно отметить, что при длительном хранении при комнатной температуре в сухих порошкообразных образцах поликонденсация продолжается до полного прореагирования оставшегося в смолах после отверждения ПФ (рис. 4.7). В спектре Р/ПФ расплава сигнал $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ПФ при 88 м.д. полностью исчез (ср. рис. 2.3). Продолжение поликонденсации доказывается и заметным повышением интенсивности сигнала замещенного C_4-CH_2- при I20 м.д. В то же время, заметное количество 4,6-положений остается непрореагированным, что является основным отличием от смол, синтезированных в присутствии воды. В последнем случае созданы условия для преимущественного и практически полного прореагирования 4,6-положений уже в течение одного часа и замещение у C_2 имеет второстепенное значение.

Гораздо меньше информации дает спектр ЯМР ^{13}C отвержденной резольной $\Phi/\Phi\text{A}/\text{NCOH} = \text{I}/\text{I},5/\text{O},\text{I4}$ смолы. Эта смола в стадии форконденсата (содержание $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп 86 % от ΦA) была использована для синтеза соконденсационных $\Phi/\text{P}(\text{MP})/\Phi\text{A}$ смол [I3]. Отверждение смолы проведено нагреванием при IIO °C в течение 30 часов. Из спектра порошкового образца (рис. 4.8) следует, что полное прореагирование $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп требует более жестких условий отверждения. Широкий пик при 64 м.д. принадлежит $-\text{CH}_2\text{OH}$ группам. Присутствие сигнала при 72 м.д. подтверждает, что отверждение резольных $\Phi/\Phi\text{A}$ смол идет, по меньшей мере частично, через образование простоэфирных $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ мостиковых групп и что при IIO °C эфирная связь полностью не разложена. Положение максимума сум-

марного пика $\text{p, p}'$, $\text{o, p}'$ и $\text{o, o}'\text{-CH}_2$ -групп при 34 м.д. указывает на преобладание $\text{o, p}'\text{-CH}_2$ -групп в смоле.

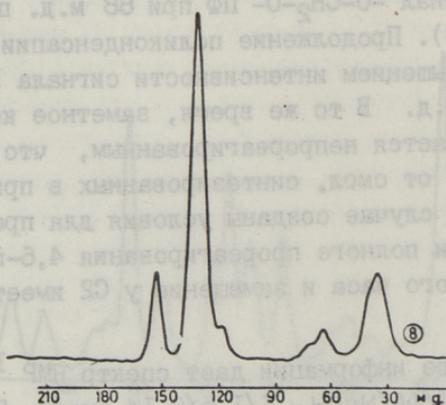
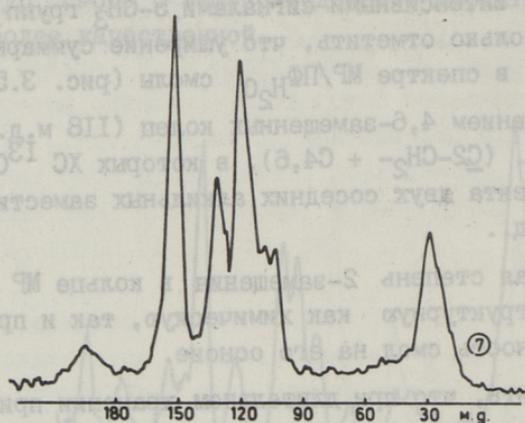


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C отверженных смол:

- 7) Р/ПФ = 1/1,2 расплав после длительного хранения;
- 8) Ф/ФА NaOH = 1/1,5/0,14 отверженная при 110°C.

В спектре отсутствуют сигналы в области от 45 до 55 м.д. Предложенное Мейслом [5] разветвление цепей поликонденсата за счет прореагирования мостиков -CH_2 -групп в исследованной смоле не наблюдается.

В ы в о д ы

1. Методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе определена структура отвержденных резорцин-, 5-метилрезорцин- и фенолформальдегидных смол.

2. Поликонденсация в стадии отверждения не отличается от процессов в стадии синтеза фторконденсатов.

3. Катализаторы (NaOH , гексаметилентетрамин, $\text{Mg}(\text{OCOCN}_3)_2$), оказывающие лишь незначительное влияние на изомерный состав резорцинформальдегидных фторконденсатов, не оказывают заметного влияния на изомерный состав отвержденных смол.

4. Изомерный состав отвержденных резорцин- и 5-метилрезорцинформальдегидных смол сильно зависит от присутствия полярного растворителя, способного деполимеризировать добавленный параформальдегид. В условиях расплава повышается степень 2-замещения в кольцах двухатомных фенолов.

5. В спектрах ЯМР ^{13}C отвержденных смол четко выражается способность 5-метилрезорцина к образованию олигомеров с повышенной степенью 2-замещения по сравнению с резорцином.

6. Отверждение резольных фенолформальдегидных смол идет через образование промежуточных простоефирных мостиков связей.

7. Процесс поликонденсации продолжается после отверждения смол в твердой фазе до полного прореагирования формальдегида.

Л и т е р а т у р а

1. Л и р р ш а а Н., Р е н к Т., А л л а М. Polycondensation of resorcinol and 5-methylresorcinol with formaldehyde in the presence of rate-modifying additives. - Intern. Symp. of Macromol. Chem., Abstracts. Tashkent, 1978, p. 65.

2. Л и п п м а а Х.В., О л и в с о н А.И. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами УИ. Влияние различных катализаторов на химическую структуру резорцин-формальдегидной смолы. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 45-53.

3. Lippmaa H. An NMR/chromatographic study of the resorcinol-formaldehyde polycondensation reaction. - *Kemia-Kemi*, 1981, N 3, p. 96-98.
4. Fyfe C.A., Rudin A., Tchir W. Application of high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy using MAS technique to the direct investigation of solid cured phenolic resins. - *Macromol.*, 1980, v. 13, p. 1320-1322.
5. Maciel G.E., Chuang I.-S., Gollub L. Solid-State ^{13}C NMR study of resol-type phenol-formaldehyde resins. - *Macromol.*, 1984, v. 17, p. 1081-1087.
6. Bryson R.L., Hatfield G.R., Early T.A., Palmer A.R., Maciel G.E. ^{13}C NMR studies of solid phenolic resins using CP and MAS. - *Macromol.*, 1983, v. 16, p. 1669-1672.
7. Fyfe C.A., McKinnon M.S., Rudin A., Tchir W.J. Investigation of the mechanism of the thermal decomposition of cured phenolic resins by high-resolution ^{13}C CP/MAS solid-state NMR spectroscopy. - *Macromol.*, 1983, v. 16, p. 1216-1219.
8. So S., Rudin A. Study of the curing reactions of phenolic resins by high field carbon-13 CP-MAS NMR spectroscopy. - *J. Pol. Sci., Pol. Lett. Ed.*, 1985, v. 23, p. 403-407.
9. Summers R.M. Alkaline hydrolysis of cured phenol-formaldehyde resins at high temperatures. - *J. Pol. Sci.*, 1978, v. 16, p. 1669.
10. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980.
11. Šebenik A., Osredkar U., Vizovišek I. Study of the reaction between resorcinol and formaldehyde. - *Polymer*, 1981, v. 22, p. 804-806.
12. Conley R.T., Bieron J.F. A study of the oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensates using IR spectroscopy. - *J. Appl. Pol. Sci.*, 1963, v. 7, p. 103.

ИЗ. Липпмаа Х., Вялимяэ Т., Кристьянсон П. ПИХ/ЯМР ^{13}C анализ фенолрезорцинформальдегидных смол. - Изв. АН ЭССР, Химия, 1984, т. 33, № 4, с. 262-271.

УДК 542.953:547.486.3:547.566.5

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

H. Lippmaa

A. Samoson

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XX

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods XII

Study of the Cured Resorcinol-, 5-Methylresorcinol- and Phenol-Formaldehyde Resins by High-Resolution ^{13}C CP/MAS Solid-State NMR Spectrometry

Abstract

The curing process generally follows the pattern observed in the stage of prepolymer formation. Catalysts (NaOH, hexa, $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2$) that have no substantial influence on the isomeric composition of resorcinol-formaldehyde prepolymers, do not affect the isomeric composition of cured resins to any significant extent. Isomeric composition of cured resins depends substantially on the presence of solvent, necessary for depolymerization of the added paraformaldehyde. Curing in the melt leads to enhanced 2-substitution in the 1,3-dihydroxybenzene rings. In the spectra of powdered samples, the tendency of 5-methylresorcinol to form oligomers with a higher degree of 2-substitution than resorcinol is clearly apparent. Polycondensation process continues in the powdered resins after the curing until the complete consumption of formaldehyde.

Curing of phenol-formaldehyde resoles proceeds over the intermediate dimethylene ether formation.

УДК 542.953:547.466.3:547.568,5

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XX

Реакция оксиметилфенолов с N-оксиметилкапро-
лактамом или капролактамом

При реакции N-оксиметилкапролактама (МКЛ) с капролак-
тамом (КЛ) или фенолами в первую очередь из МКЛ образуется
диметиленэфирное производное КЛ (ЭКЛ) до их равновесия [1].
Реакция C-амидометилирования (AM) заключается в электрофиль-
ной атаке амидометилкарбониевым ионом фенольного субстрата
[2]. В принципе источниками образования этого иона могут
быть как МКЛ, так и ЭКЛ. Различная реакционная способность
субстратов (резорцины, одноатомные фенолы, КЛ) определяет
содержание в продукте соответствующих несимметричных или
симметричных (метилендикапролактама - МДКЛ) производных. Са-
мые благоприятные условия для синтеза продуктов AM достига-
ются при применении HCl в качестве катализатора [1, 3].
В случае уксуснокислой среды [4] уменьшается выход продук-
тов AM. Повышение температуры реакции для увеличения выхо-
да целевого продукта, однако, сопровождается нежелательны-
ми реакциями образования МДКЛ и гомополиконденсации феноль-
ного компонента.

В отличие от резорцина в случае одноатомных фенолов
имеется возможность синтезировать предварительно оксими-
тельное производное фенольного компонента (ОМФ) и исследо-
вать его реакцию с МКЛ или КЛ. Результаты соответствующих
опытов приводятся и обсуждаются в данном сообщении.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ применяли перекристаллизованный из толуола КЛ (т.пл. $69,7^{\circ}$), МКЛ [4], 6-оксиметил-2,4-диметилфенол (6-МКс), 4-оксиметил-2,6-диметилфенол (4-МКс) и 2,6-диоксиметил-4-метилфенол (ДМ-п-Кр), полученные по [5]. Условия проведения опытов приведены в соответствующих таблицах.

Состав реакционных смесей в ходе реакции определяли спектроскопией ЯМР ^1H (спектрометр TESLA BS-567 100 МГц) для образцов в растворе пиридина от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана. Содержание метиленовых групп в различном окружении было рассчитано по интегралам соответствующих сигналов.

Доля выделяющегося формальдегида (ФА) рассчитана, учитывая исходное соотношение оксиметильных групп, содержание в реакционной смеси соединений, образующихся при выделении ФА (метиленовые мостики) и свободных КЛ и фенола. Количество последних рассчитывается по соотношению связанного КЛ (3,05 - 3,45 м.д.) и свободного КЛ (2,85-3,05 м.д.) на основе сигнала от $\text{OC-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-N-R}$ при сравнении с количеством фенола по сигналу от метильных групп. Ввиду перекрывания сигналов МДКЛ и фенольных оксиметильных групп (при 5,0-5,04 м.д.), их раздельное определение производится расчетным путем при сопоставлении количества $\text{-CH}_2\text{-}$ групп, связанных с КЛ и фенолом, с исходным соотношением оксиметильных групп.

Результаты и обсуждение

В спектрах реакционных смесей ОМФ и МКЛ (примеры на рис. 1-3) появляются не встречающиеся в ранее изученных системах сигналы [1-4], принадлежащие метиленовым группам несимметричных диметиленовых эфиров ($\text{Ar-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-КЛ}$). Определены химические сдвиги этих сигналов - 4,93 м.д. (6-МКс); 4,94 м.д. (4-МКс); 4,93 и 4,96 м.д. (ДМ-п-Кр). В случае ДМ-п-Кр при углублении реакции несимметричные эфиры входят в структуру поликонденсатов п-Кр, что приводит к смещению сигналов в сторону сильного поля (4,87-4,92 м.д.).

Условия проведения и результаты реакции диоксиметил-п-крезола с N-оксиметилкапролактамом

№ опы-та	Исходные компо-ненты и их соот-ношение в молях	Тем-пе-ра-тура, °С	Время в ча-сах	Распределение -CH ₂ - между соединениями, %							АпМКЛ	АпМАр		
				несвя-занный ФА	МКЛ	ОМФ	МКЛ	ЭКЛ	Ар-CH ₂ O КЛ-CH ₂	Ар-CH ₂ O КЛ			Ар-CH ₂ O КЛ	Ар-CH ₂ O КЛ
1.	ДМ-п-Кр:МКЛ:НСИ 1:1:0,005	80	0,083	6	7	29	6	2	25	25	-	-	-	-
		80	12	8	4	15	7	-	-	33	32	-	I	-
		100	6	10	3	11	8	-	-	30	36	I	2	-
		120	6	14	-	-	7	-	-	25	40	2	3	-
		120	12	23	-	-	8	11	-	16	37	2	3	-
		120	48	64	-	-	-	14	-	3	13	3	3	-
2.	ДМ-п-Кр:МКЛ:НСИ 1:2:0,0025	80	1	10	10	11	10	6	28	25	-	-	-	-
		80	12	15	4	9	15	5	27	25	-	-	-	-
		80	36	15	2	9	15	-	34	25	-	-	-	-
3.	ДМ-п-Кр:МКЛ:УК 1:1:2	100	0,25	10	8	35	-	3	21	19	-	-	I	3
		100	1	8	7	30	-	4	22	21	-	-	2	6
		100	12	10	4	14	-	3	22	32	-	-	2	12
		100	24	14	3	8	-	3	19	40	-	-	2	11

Условия проведения и результаты реакции оксиметилксиленолов с N-оксиметил-капролактамом

№ опыта	Исходные компоненты и их соотношение в молях	Температура, °C	Время в часах	Распределение -CH ₂ - между соединениями, %										
				несвязанный ФА	МКЛ	ОМФ	МКЛ ЭКЛ	Ар-CH ₂ КЛ-CH ₂	Ар-CH ₂ Ар-CH ₂	Ар-CH ₂ КЛ	Ар-CH ₂ Ар			
1. 6-МКс:МКЛ:НСИ														
	I:I:0,001	80	0,25	10	11	13	5	7	27	27	-	-	-	-
	0,001	80	6	13	4	7	8	6	31	31	-	-	-	-
	0,0025	80	6	15	3	8	10	5	28	31	-	-	-	-
	0,005	80	6	18	3	11	14	3	24	27	-	-	-	-
	0,005	120	6	24	1,5	9	17	1,5	15	29	2	2	1	1
		130	12	50	-	3	19	-	5,5	17	4	4	1,5	1,5
2. 6-МКс:МКЛ:НСИ														
	I:I:0,001	120	0,083	10	12	16	4	7	27	24	-	-	-	-
		120	24	27	1	1	13	3	19	32	4	4	-	-
		130	36	56	-	-	15	-	7	13	8	8	1	1
		150	24	68	-	-	15	-	0,5	1,5	12	12	3	3
3. 4-МКс:МКЛ:НСИ														
	I:I:0,005	80	0,25	8	15	7	5	13	25	24	-	-	-	3
		80	1	14	9	5	8	16	20	22	-	-	-	6
		80	6	25	4	4	14	11	14	17	-	-	-	11
		80	12	43	2	-	22	2	3	7	-	-	-	21

Условия проведения и результаты реакции оксиметилфенолов с капролактамом

№ опыта	Исходные компоненты и их соотношение в молях	Температура, °С	Время в часах	Распределение -CH ₂ - между соединениями, %										связанный КЛ, %
				ОМФ	МКЛ	МКЛ	МДКЛ	Ар-CH ₂ - О КЛ-CH ₂	Ар-CH ₂ - О Ар-CH ₂ -КЛ	Ар-CH ₂ - О КЛ	Ар-CH ₂ - О Ар	Ар-CH ₂ - О Ар	Ар-CH ₂ - О Ар	
1.	4-МКс:КЛ:НСИ 1:1:0,005	80	0,083	24	5	4	4	48	3	12	-	17		
		80	0,5	8	4	23	4	23	8	30	-	58		
		80	1	4	2,5	35	2	7,5	11	38	-	84		
		80	9	-	-	42	-	-	10	45	3	94		
2.	6-МКс:КЛ:НСИ 1:1:0,001	120	6	28	-	-	-	48	9	-	15			
		120	24	7	-	-	-	42	20	2	29			
		130	6	5	-	-	-	29,5	29,5	3	33			
		130	60	-	-	-	-	-	78	8	14			
3.	ДМ-п-Кр:КЛ:НСИ 1:2:0,001	120	6	17	-	-	-	51	20	-	12			
		120	15	9	-	-	-	38	33	-	20			
		120	30	6	-	-	-	30	45	3	16			
		130	30	-	-	-	-	26	68	3	3			
		140	36	-	-	-	-	12	80	4	4			

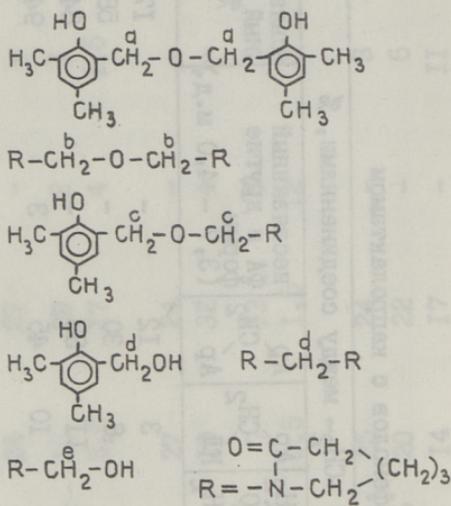
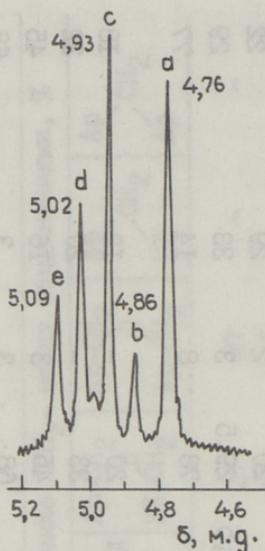


Рис. 1. Характерная часть спектра ЯМР ^1H реакционной смеси
6-МКс:МКЛ:НСл = 1:1:0,001 (5 мин., 120°C) в пиридине.

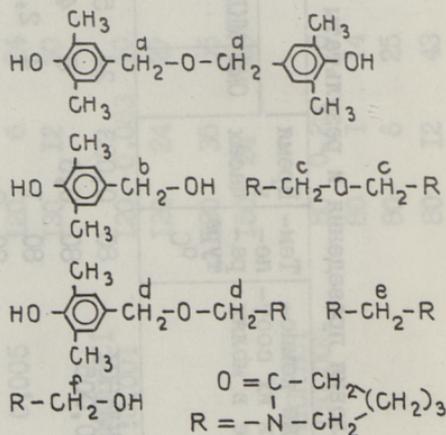
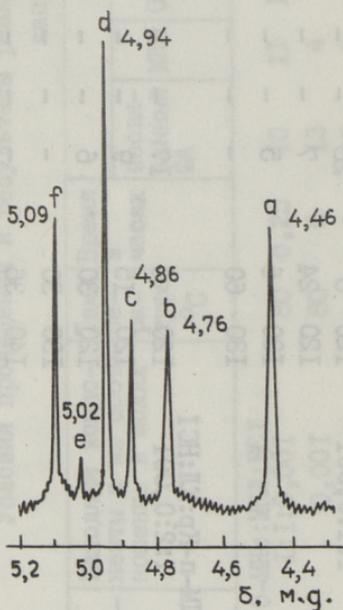


Рис. 2. Характерная часть спектра ЯМР ^1H реакционной смеси
4-МКс:МКЛ:НСл = 1:1:0,005 (15 мин., 80°C) в пиридине.

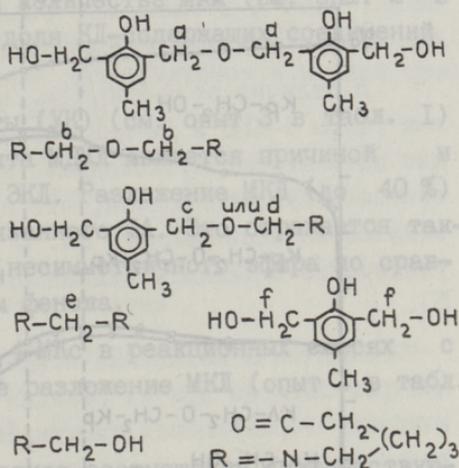
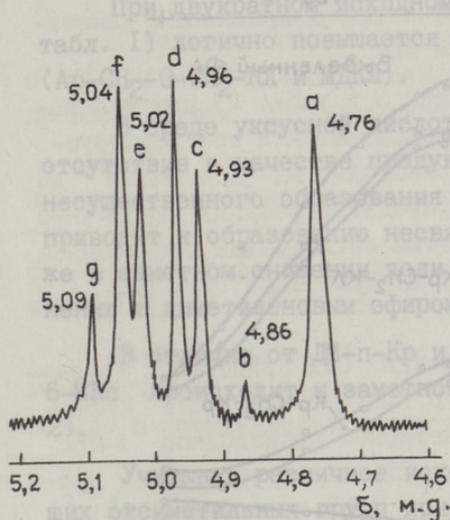


Рис. 3. Характерная часть спектра ЯМР ^1H реакционной смеси ДМ-п-Кр:МКЛ:НСл = 1:1:0,005 (5 мин., 80°C) в пиридине.

В таблицах 1, 2 и 3 приведены результаты реакций ОМФ с МКЛ или КЛ, проведенных в различных условиях. Для каждого опыта приведены только некоторые составы в ходе реакции, характеризующие наиболее существенные изменения. Для получения более наглядного представления о ходе реакций приведены в качестве примера рис. 4 и 5.

При реакции с МКЛ в принципе можно ожидать образования трех типов диметиленэфирных производных. Несмотря на то, что ЭКЛ образуется при 80 °С при соотношении МКЛ : НСл = 1 : 0,001 в присутствии п-Кр[1, 3], в случае ДМ-п-Кр:МКЛ:НСл = 1:1:0,001 реакция практически не протекает. При увеличении количества кислотного катализатора (0,0025 - 0,005 молей в табл. 1) в качестве основных компонентов в продуктах содержатся симметричное диметиленэфирное производное фенольного компонента ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$) и несимметричное диметиленэфирное производное ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{КЛ}$).

Доля ЭКЛ в продуктах реакции зависит от фенольного компонента. В случае 6-МКс и ДМ-п-Кр количество ЭКЛ незначительно, т.к., теряя ФА, он превращается в МДКЛ (в присутствии НСл). В продуктах с 4-МКс содержание ЭКЛ выше и образование МДКЛ замедлено (опыт 3 в табл. 2).

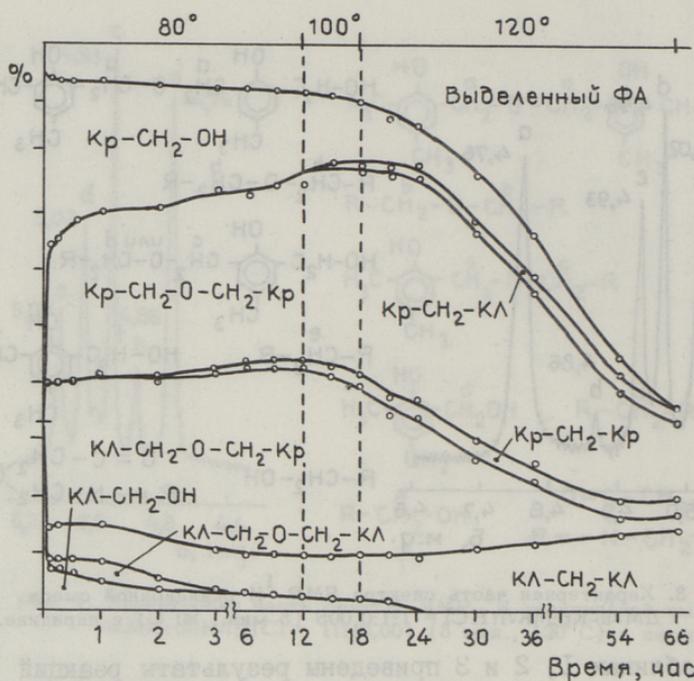


Рис. 4. Изменение состава реакционной смеси ДМ-п-Кр:МКЛ:НСI = 1:1:0,005.

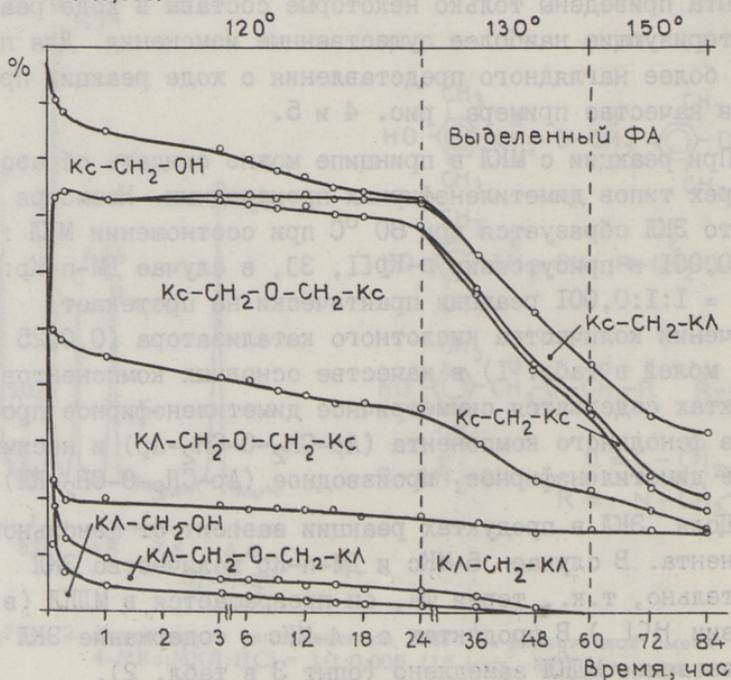


Рис. 5. Изменение состава реакционной смеси 6-МКс:МКЛ:НСI = 1:1:0,001.

При двукратном исходном количестве МКЛ (см. опыт 2 в табл. 1) логично повышается доля КЛ-содержащих соединений ($\text{Ar-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-КЛ}$ и МДКЛ).

В среде уксусной кислоты (УК) (см. опыт 3 в табл. 1) отсутствие в качестве продукта МДКЛ является причиной и несущественного образования ЭКЛ. Разложение МКЛ (до 40 %) приводит к образованию несвязанного ФА. Это отражается также в заметном снижении доли несимметричного эфира по сравнению с диметиленовым эфиром фенола.

В отличие от Дм-п-Кр и 4-МКс в реакционных смесях с 6-МКс происходит и заметное разложение МКЛ (опыт 1 в табл. 2).

Учитывая различное исходное соотношение соответствующих оксиметильных групп при эквимолярном соотношении ОМФ с МКЛ, у Дм-п-Кр имеется большая склонность к образованию несимметричного эфира, чем у оксиметилксиленолов (МКс).

Из опытных данных также вытекает, что несимметричные эфиры, полученные из МКс, уже при 80°C претерпевают заметное разложение (особенно при 4-МКс), что приводит к повышению содержания МДКЛ в продуктах. 4-МКс отличается от других ОМФ тем (см. опыт 3 в табл. 2), что его симметричное эфирное производное при выделении ФА образует метиленовое производное, приводящее к увеличению в балансе содержания несвязанного формальдегида. Полное разложение эфирных производных при более низкой температуре (80°C) является характерным только для продуктов из 4-МКс.

Количество кислотного катализатора оказывает сравнительно малое влияние на состав продуктов (см., напр. опыт 1 в табл. 2). При более высокой температуре (в основном, 120°C и выше) происходят уже вторичные реакции, приводящие к разложению диметиленэфирных производных. Видно, что несимметричное производное имеет большую склонность к разложению (см. фиг. 4 и 5). Если при 120°C симметричный фенольный эфир еще образуется (см. опыт 1 в табл. 1 и опыт 2 в табл. 2), то несимметричный эфир уже разлагается. Однако последний является нежелательным промежуточным соединением для образования продукта АМ ($\text{Ar-CH}_2\text{-КЛ}$), т.е. прямого выделения ФА из несимметричного эфира не происходит. По более сложным реакциям высвободившиеся КЛ и ФА

в итоге образуют МДКЛ. Некоторое наличие продуктов АМ (см. напр. опыт 2 в табл. 2) объясняется расщеплением диметиленового эфира фенола свободным КЛ.

В отличие от 4-МКс (см. опыт-3 в табл. 2) диметиленовые эфиры 6-МКс и ДМ-п-Кр не превращаются в соответствующие метиленовые производные. Происходит их разложение до соответствующего фенола, что приводит к резкому увеличению количества несвязанного ФА. С этим согласуется постепенное увеличение в балансе связанного ФА доли МДКЛ (см. рис. 4 и 5).

Отличие в механизме конденсации ОМФ приводит к различным результатам при их реакции с КЛ (см. табл. 3). Первоначально образующееся диметиленэфирное производное 4-МКс выделяет ФА, который, реагируя с КЛ, образует через промежуточные соединения (МКЛ и др.) МДКЛ. Следовательно, предпочтительное образование метиленового производного 4-МКс в более мягких условиях предопределяет низкий выход продукта АМ (сигнал при 4,51 м.д.).

Диметиленэфирные производные 6-МКс и ДМ-п-Кр не превращаются в соответствующие метиленовые производные. При расщеплении их при более высокой температуре (120 °C и выше) капролактамом образуются продукты АМ. Единственными соединениями, содержащими связанный КЛ, являются продукты АМ.

Выделение несвязанного ФА, видимо, не имеет особого значения, но из ОМФ образуются кроме диметиленового эфира промежуточные соединения (сигналы при 3,7-4,0 м.д.), которые далее при взаимодействии с КЛ дают дополнительное количество продукта АМ. Такой косвенный путь синтеза продуктов АМ не является целесообразным. Если из 6-МКс образуется только мономерное производное АМ (сигнал при 4,35 м.д.), то в случае ДМ-п-Кр при углублении расщепления диметиленэфирного поликонденсата капролактамом происходит постепенное увеличение доли мономерных продуктов АМ (сигнал при 4,65 м.д.) по сравнению с концевыми АМ-группами поликонденсатов п-Кр (сигнал при 4,38 м.д.) [3].

Выводы

1. Изучены составы реакционных смесей оксиметилфенолов с N-оксиметилкапролактамом или капролактамом в кислой среде посредством спектроскопии ЯМР ^1H .

2. При реакции оксиметилфенолов с N-оксиметилкапролактамом основными продуктами являются несимметричный диметиленовый эфир фенола с капролактамом и диметиленовый эфир фенола. Диметиленовый эфир капролактама при выделении формальдегида образует метилендикапролактан.

3. Несимметричный эфир в образовании продукта амидометилирования не участвует. Высвободившиеся из него капролактан и формальдегид, в итоге, образуют метилендикапролактан.

4. При реакции с капролактамом, в случае орто-оксиметилфенолов, образование продуктов амидометилирования происходит через диметиленовые эфиры фенолов, а диметиленовый эфир 4-оксиметил-2,6-диметилфенола разлагается с выделением формальдегида, который, реагируя с капролактамом, образует метилендикапролактан.

Л и т е р а т у р а

1. К р и с т ь я н с о н П.Г., С у у р п е р е А.О., А р р о З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 17. Реакция формальдегида с ϵ -капролактамом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 13-22.

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

3. К р и с т ь я н с о н П.Г., С у у р п е р е А.О., А р р о З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 15. Исследование реакции амидометилирования п-крезола. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 29-37.

4. К р и с т ь я н с о н П.Г., С у у р п е р е А.О., А р р о З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 18. Исследование реакции фенолов с N-оксиметилкапролактамом в присутствии уксусной кислоты. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 586, с. 3-14.

5. Кр истьянсон П.Г., Кё э э ель А.Ф.,
Са ул А.Н. Соко нде нса ция оксиметильных производных метил-
фе нолов с резорцинами. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1985,
№ 607, с. 27-40.

P. Christjanson

A. Suurpere

Z. Arro

Amidomethylation Reaction XX

Reaction of Hydroxymethylphenols with N-Hydroxymethyl-
caprolactam and Caprolactam

Abstract

Reaction of hydroxymethylphenols with N-hydroxymethyl-
caprolactam and caprolactam in acid medium has been studied
using ^1H NMR spectroscopy for the reaction mixture analysis.

In the reaction with N-hydroxymethylcaprolactam, hydro-
xymethylphenols form asymmetric ethers with caprolactam
($\text{Ar-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Am}$), which are not converted into correspond-
ing methylene-bridged derivatives. Formation of dihydroxydi-
benzylethers ($\text{Ar-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Ar}$) is also observed in the
reaction mixtures.

In the case of caprolactam, formation of methylene-
bridged derivatives of ortho-hydroxymethylphenols with
caprolactam proceeds over the intermediate ethers ($\text{Ar-CH}_2\text{-}$
 $\text{O-CH}_2\text{-Ar}$). At the same time, intermediate ether from 4-
hydroxymethyl-2,6-dimethylphenol is decomposed and meth-
ylenebiscaprolactam is formed in the reaction with the
cleaved formaldehyde.

УДК 542.953:547.466.3+547.288.15

К.Ю. Сиймер, А.О. Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

СООБЩЕНИЕ XXI

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЛАКТАМОВ С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Исследованию реакций амидометилирования и аминометилирования обращено немало внимания. До сих пор при синтезе т.н. оснований Манниха использовались главным образом вторичные амины и амиды кислот [1, 2]. Нами подробно изучен механизм реакции первичного амина (4-пентиламина) с двумя лактамами - 2-пирролидоном и ε-капролактамом, а также реакция ди-н-гексиламина с этими лактамами [3]. Было показано, что при использовании 2-пирролидона можно при оптимальном выборе состава реакционной смеси (молярное соотношение амина, лактама и формальдегида 1:2:2) и кислотности среды реакцию направить в сторону преимущественного образования двузамещенного соединения - пентиламино-бис(N-метил-2-пирролидона).

В настоящей работе в реакции Манниха использован гексаметилентетрамин (уротропин) как типичный третичный амин [4], который при конденсации с лактамами может в принципе дать следующие одно-, дву- и трехзамещенные производные:

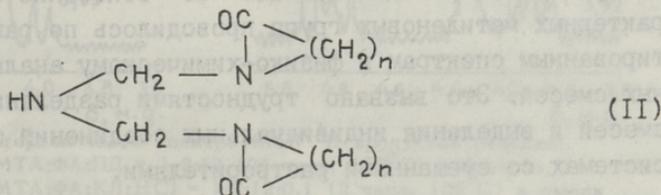
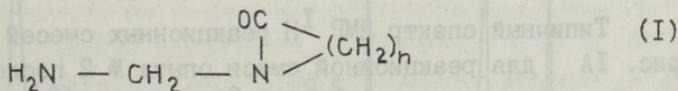
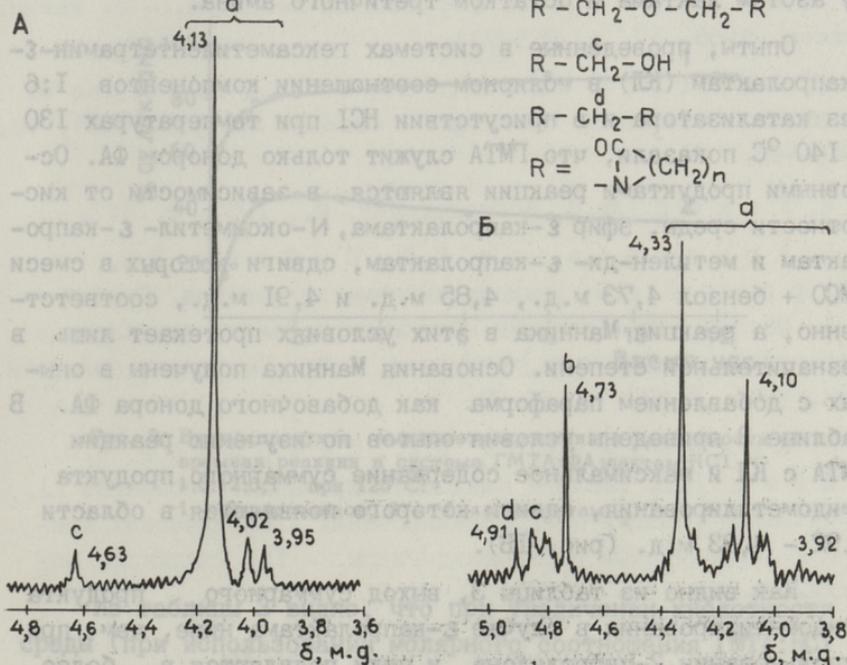
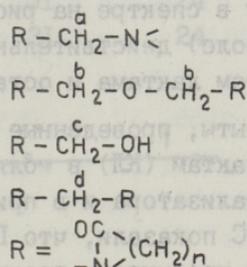


Таблица I

Условия опытов реакции гексаметилентетрамина с 2-пирролидоном и выход продукта amidометилирования

№ опыта	Молярное соотношение ГМТА:ФА:ПД:НСI	Температура, °C	Максимальный выход продукта АМ		Выход продукта АМ в конце опыта	
			время, ч	% от ПД	время, ч	% от ПД
1	1:0:6:0	135	-	-	72	78
2	1:6:12:0	110	-	-	6	4
		135	15	84	30	84
3	1:6:12:0	125	50	93	60	93
4	1:6:12:0,1	90	-	-	24	52
		110	6	70	12	68
5	1:6:12:0,1	125	8	88	24	72
6	1:6:12:0,1	130	6	84	12	79

Рис. 1. Характерная часть спектра ЯМР ^1H продуктов реакции:

А) ГМТА:ФА:ПД = 1:6:12 (24 часа, 135°C) в бензоле,

Б) ГМТА:ФА:КЛ:НСI = 1:6:12:0,1 (2 часа, 125°C) в смеси ДМСО и бензола (1:2).

Т а б л и ц а 2

Элементарный состав и молярная масса продуктов реакции гексаметилентетрамина с 2-пирролидоном

Показатель	Теоретический состав и молярная масса продуктов			Найдено для продукта реакции в опыте № 2
	первичный (I)	вторичный (II)	третичный (III)	
С, %	52,61	56,85	58,42	57,12
H, %	8,82	8,11	7,85	8,05
N, %	24,55	19,89	18,17	17,83
O, %	14,02	15,15	15,56	17,00
молярная масса	114,15	211,27	308,38	279,4

Судя по данным таблицы 2, основным продуктом реакции в опыте № 2 является трехзамещенный амин (соединение III). Поэтому в спектре на рис. 1А химический сдвиг 4,13 м.д. (в бензоле) действительно отвечает метиленовой группе между азотом лактама и остатком третичного амина.

Опыты, проведенные в системах гексаметилентетрамин-ε-капролактам (КЛ) в молярном соотношении компонентов 1:6 без катализатора и в присутствии HCl при температурах 130 и 140 °C показали, что ГМТА служит только донором ФА. Основными продуктами реакции являются, в зависимости от кислотности среды, эфир ε-капролактама, N-оксиметил-ε-капролактама и метилен-ди-ε-капролактама, сдвиги которых в смеси ДМСО + бензол 4,73 м.д., 4,85 м.д. и 4,91 м.д., соответственно, а реакция Манниха в этих условиях протекает лишь в незначительной степени. Основания Манниха получены в опытах с добавлением параформа как добавочного донора ФА. В таблице 3 приведены условия опытов по изучению реакции ГМТА с КЛ и максимальное содержание суммарного продукта amidометилирования, сдвиги которого появляются в области 3,92 - 4,33 м.д. (рис. 1Б).

Как видно из таблицы 3, выход суммарного продукта amidометилирования в случае ε-капролактама ниже, чем при использовании 2-пирролидона, и пики появляются в более широкой области спектра. На рис. 2 приведены для сравнения кривые образования продукта amidометилирования в слу-

чае обоих лактамов. Как видно из рисунка, образование суммарного продукта в случае ϵ -капролактама протекает гораздо медленнее по сравнению с 2-пирролидоном и при значительном увеличении продолжительности реакции содержание продукта медленно уменьшается.

Т а б л и ц а 3

Условия опытов реакции гексаметилентетрамина с ϵ -капролактамом и выход продукта amidометилирования

№ опыта	Молярное соотношение ГМТА:ФА:КЛ:НСИ	Температура, °С	Максимальный выход продукта АМ		Выход продукта АМ в конце опыта	
			время, ч	% от КЛ	время, ч	% от КЛ
1	1:6:12:0,1	110	18	43	24	40
2	1:6:12:0,1	115	12	44	24	33
3	1:6:12:0,1	125	2	44	24	31
4	1:6:12:0,1	130	1	51	24	18
5	1:6:12:0,5	135	1	31	24	0

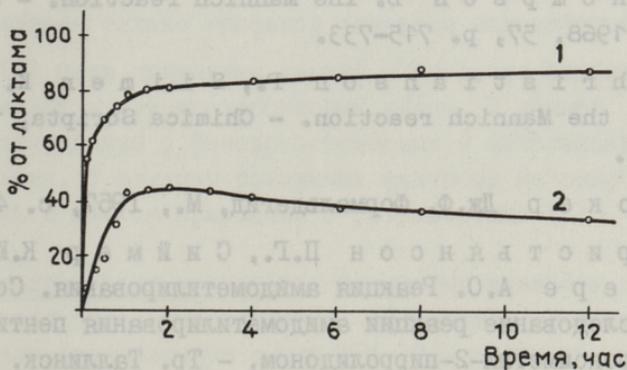


Рис. 2. Выход продукта amidометилирования в зависимости от времени реакции в системе ГМТА:ФА:лактам:НСИ = 1:6:12:0,1 при 125°C: 1 - 2-пирролидон, 2 - ϵ -капролактама.

Из таблицы 3 видно, что при увеличении кислотности среды (при использовании молярного соотношения ГМТА:НСИ = 1:0,5) выход целевого продукта гораздо ниже. По спектрам выясняется, что в этом случае основным продуктом реакции является метилен-ди- ϵ -капролактама.

Выводы

1. Изучены реакции 2-пирролидона и ϵ -капролактама с гексаметилентетрамином при температуре 110-135 °С без катализатора и в присутствии соляной кислоты.
2. Показано, что основным продуктом реакции amidометилирования в случае 2-пирролидона является трехзамещенный амин.
3. При реакции ϵ -капролактама с гексаметилентетрамином образуется смесь одно-, дву- и трехзамещенных аминов и выход суммарного продукта гораздо ниже, чем в случае 2-пирролидона.

Литература

1. T r a m o n t i n i M. Advances in the chemistry of Mannich bases. - Synthesis, 1973, p. 703-775.
2. T h o m p s o n B. The Mannich reaction. - J. Pharm. Sciences, 1968, 57, p. 715-733.
3. C h r i s t i a n s o n P., S i i m e r K. Use of lactams in the Mannich reaction. - Chimica Scripta, 1981, 18, p. 163-168.
4. У о к е р Дж.Ф. Формальдегид, М., 1957, с. 447.
5. К р и с т ь я н с о н П.Г., С и й м е р К.Ю., С у у р п е р е А.О. Реакция amidометилирования. Сообщение I. Исследование реакции amidометилирования пентиламина с N-гидроксиметил-2-пирролидоном. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 81-87.
6. К р и с т ь я н с о н П.Г., С у у р п е р е А.О., С и й м е р К.Ю. Реакция amidометилирования. Сообщение II. Исследование реакции amidометилирования алифатических аминов с 2-пирролидоном и формальдегидом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 89-96.

Amidomethylation Reaction XXI

Reaction of Lactams with Hexamethylenetetramine 192.25

Abstract

Noncatalyzed and HCl-catalyzed reactions of 2-pyrrolidone and ϵ -caprolactam with hexamethylenetetramine at 110 to 135 °C have been studied. It is shown that in the case of 2-pyrrolidone, the trisubstituted amine is formed as the main product of the amidomethylation reaction. In the case of ϵ -caprolactam, a mixture of unstable mono-, di- and trisubstituted amines is obtained. These compounds are decomposed with a further extension of the reaction time, and the yield of the total product is lower than in the case of 2-pyrrolidone.

разных клеев и оценки влияния различных факторов важно математическое описание изменения вязкости в течение всего процесса до гелеобразования клея, представление только графиков является малоинформативным.

В [1] были приведены данные о скорости отверждения резорциновых и алкилрезорциновых клеев. В данной работе приводятся данные о фенолрезорциновых и фенолалкилрезорциновых клеях, о влиянии различных факторов на скорость отверждения и дается сравнение с результатами [1].

Экспериментальная часть. Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре "Растест". В опытах использовали промышленную смолу ФР-50, промышленную смолу ДФН-14 (для определения влияния температуры) и лабораторные варианты ДФН-14 (для определения влияния щелочи и количества отвердителя).

Результаты и обсуждение. В [1] для характеристики скорости отверждения клея было применено два способа. При первом в качестве условной константы скорости ($k_{уд}$) использовано обратное значение времени τ , требуемое для достижения определенного, достаточно большого значения вязкости (10^5 МПа·с).

Ю.-А.А. Старкопф, Х.А. Йокк,
А.Ф. Кёззель

О СКОРОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАЗНЫХ РЕЗОРЦИНОВЫХ КЛЕЕВ

Скорость отверждения является важнейшим технологическим параметром клея, подробное изучение которой имеет прямое практическое значение. В начальной стадии отверждения удобно измеряемым и чувствительным показателем, характеризующим протекание поликонденсации, является изменение вязкости. Для сравнения различных клеев и оценки влияния разных факторов важно математическое описание изменения вязкости в течение всего процесса до гелеобразования клея, представление только графиков является малоинформативным.

В [1] были приведены данные о скорости отверждения резорциновых и алкилрезорциновых клеев. В данной работе приводятся данные о фенолрезорциновых и фенолалкилрезорциновых клеях, о влиянии различных факторов на скорость отверждения и дается сравнение с результатами [1].

Экспериментальная часть. Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре "Реотест". В опытах использовали промышленную смолу ФРФ-50, промышленную смолу ДФК-14 (для определения влияния температуры) и лабораторные варианты ДФК-14 (для определения влияния щелочи и количества отвердителя).

Результаты и обсуждение. В [1] для характеристики скорости отверждения клея было применено два способа. При первом в качестве условной константы скорости ($k_{усл}$) использовано обратное значение времени t , требуемое для достижения определенного, достаточно большого значения вязкости (10^5 МПа·с).

$$k_{\text{усл}} = \frac{1}{t} \quad (1)$$

Во втором случае для описания изменения вязкости во времени использовано уравнение n -порядка:

$$\frac{d\eta}{dt} = k\eta^n \quad (2)$$

Уравнение (2) было раньше использовано Боросгиеви и др. [2] для описания отверждения фенолформальдегидных клеев.

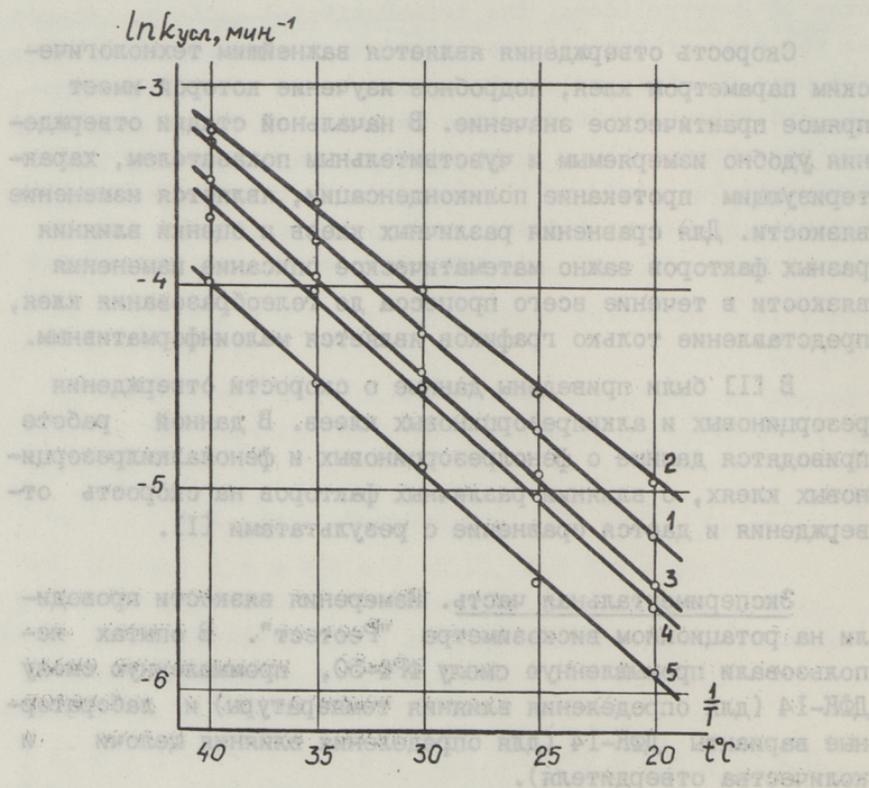


Рис. 1. Температурная зависимость $K_{\text{усл}}$ (обратное значение жизне-

- способности) для разных клеев
- 1 - алкилрезорциновый клей ДФК-1АМ,
 - 2 - алкилрезорциновый клей ФР-100,
 - 3 - резорциновый клей ФР-12,
 - 4 - фенолалкилрезорциновый клей ДФК-14,
 - 5 - фенолрезорциновый клей ФРФ-50.

Решение уравнения имеет вид

$$\eta^{1-n} = \eta_0^{1-n} - (n-1)kt, \quad (3)$$

где η - вязкость,

η_0 - константа уравнения (начальная вязкость),

k - константа уравнения (константа скорости),

n - константа уравнения (порядок реакции),

t - время.

Оба способа применимы и для описания отверждения фенолрезорциновых и фенолалкилрезорциновых клеев. На рис. 1 приведены температурные зависимости условной константы скорости (жизнеспособности) фенолалкилрезорцинового клея ДФК-14 и для сравнения данные [1] об алкилрезорциновых клеях ДФК-1АМ и ФР-100 и резорцинового клея ФР-12. Температурные зависимости скорости отверждения всех исследованных клеев аналогичны и выражаются уравнением Аррениуса:

$$k_{\text{ycl}} = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4)$$

Найденные значения энергии активации E и константы A_0 представлены в табл. 1. Влияние температуры на k_{ycl} у всех клеев одинаковое и значения E примерно равные. Клеи на основе алкилрезорцинов имели по сравнению с резорциновыми несколько меньшую жизнеспособность. Наибольшую жизнеспособность имел клей ФРФ-50.

Кинетика отверждения алкилрезорциновых и резорциновых клеев аналогична и на основе результатов расчета по уравнению (3) (табл. 1 и 2). При расчете по уравнению (3) нужно учитывать большую статистическую связанность определенных констант. Для примера на рис. 2 показана доверительная область констант k и n при фиксированном значении η_0 . Доверительная область получена аналогично методике [3] с помощью решения неравенства (5) относительно n и k :

$$S_q \leq \frac{S_{\text{opt}} \cdot l}{\chi_{q,m}^2}, \quad (5)$$

где S_{opt}, S_q - суммы квадратов отклонений, соответствующие оптимуму и границе области достоверности,

l - количество точек.

Суммы квадратов отклонений определяли по уравнению

Таблица I

Параметры температурной зависимости скорости отверждения разных клеев

Марка клея	Для зависимости $K_{\text{усл}} = \frac{1}{t}$		Для зависимости $\frac{d\eta}{dt} = k\eta^n$				
	Параметры для $K_{\text{усл}}$		Параметр n	Параметры для k		Параметры для η_0	
	Е, кДж/моль	$A_0, \text{мин}^{-1}$		Е, кДж/моль	$A_0, \text{мин}^{-1}$	Е, кДж/моль	$A_0, \text{МПа} \cdot \text{с}$
ДФК-1АМ	73,9	$8,03 \cdot 10^{10}$	1,449	101,8	$1,16 \cdot 10^{16}$	61,5	$2,19 \cdot 10^{-9}$
ФР-100	67,4	$7,04 \cdot 10^9$	1,370	93,1	$4,91 \cdot 10^{14}$	70,1	$8,92 \cdot 10^{-11}$
ФР-12	75,3	$11,28 \cdot 10^{10}$	1,595	106,8	$3,08 \cdot 10^{16}$	54,2	$9,50 \cdot 10^{-8}$
ДФК-14	74,2	$6,74 \cdot 10^{10}$	1,698	122,2	$5,27 \cdot 10^{20}$	57,0	$2,50 \cdot 10^{-8}$
ФФФ-50	73,4	$3,28 \cdot 10^{10}$	1,579	101,5	$1,58 \cdot 10^{17}$	49,6	$7,00 \cdot 10^{-7}$
				При расчете отдельно по опытам			
ДФК-14			1,657-	97,1	$2,33 \cdot 10^{16}$	49,1	$5,80 \cdot 10^{-7}$
			-1,760				
ФФФ-50			1,552-	98,2	$4,07 \cdot 10^{16}$	46,9	$1,99 \cdot 10^{-6}$
			-1,637				

При одновременном учете всех опытов серии

Влияние температуры на скорость отверждения клеев ДФК-14 и ФФ-50
Значения параметров уравнения (3)

Клей	t° C	При расчете отдельно по опытам			При одновременном учете всех опытов			Экспериментальное η_0 , МПа·с
		n	K × 1000 мин ⁻¹	η_0 , МПа·с	n	K × 1000 мин ⁻¹	η_0 , МПа·с	
ДФК-14	20	1,657	0,124	315	1,698	0,086	347	430
	25	1,671	0,237	244	1,698	0,189	260	321
	30	1,760	0,262	193	1,698	0,435	167	227
	35	1,698	0,914	121	1,698	0,921	119	160
	40	1,742	1,540	89	1,698	2,161	79	128
ФФ-50	20	1,564	0,142	455	1,579	0,124	473	438
	25	1,580	0,250	335	1,579	0,255	376	320
	30	1,637	0,330	260	1,579	0,530	231	243
	35	1,552	1,105	171	1,579	0,889	184	164
	40	1,590	1,695	136	1,579	1,844	133	133

$$\sum_{i=1}^l \left(\frac{\eta_{\text{экспериментальная}}^{1-n} - \eta_{\text{расчетная}}^{1-n}}{\eta_{\text{экспериментальная}}^{1-n}} \right)^2 = S. \quad (6)$$

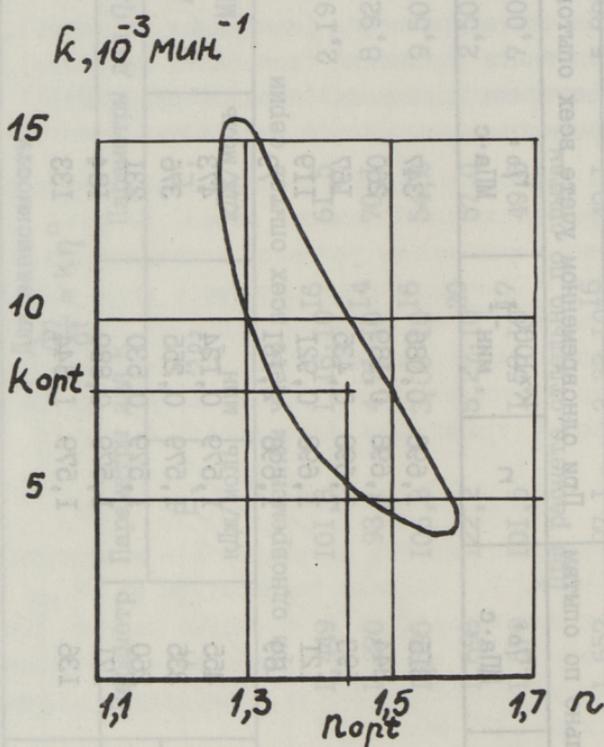


Рис. 2. Доверительная область параметров n и k . Уровень достоверности 95%. Клей ДФК-1АМ, температура отверждения $+20^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2 видно, что при выбранном уровне достоверности одинаковую сумму квадратов отклонений можно получить при достаточно большом диапазоне варьирования n и k . В случае варьирования и параметра η_0 доверительная область расширяется еще больше.

Из табл. 2, где представлены данные расчетов для клеев ДФК-14 и ФРФ-50, видно, что значения n отдельных опытов мало отличаются друг от друга. Это действительно и для других клеев. Таким образом, параметр n можно считать постоянным в пределах одной серии. Это позволяет более точно оценить зависимости k и n от исследуемых факторов. Результаты соответствующих расчетов представлены в табл. 1 и 2.

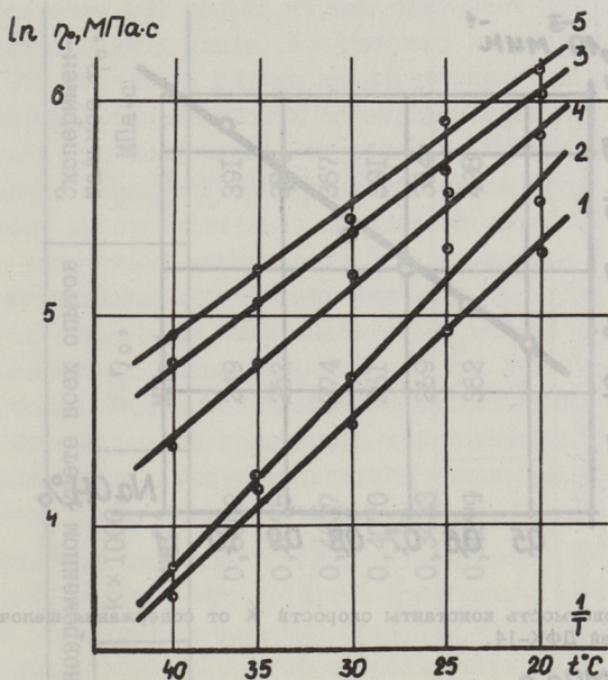


Рис. 3. Температурная зависимость расчетных значений η_0 (при одновременном учете всех опытов серии)

- 1 - клей ДФК-1АМ,
- 2 - клей ФР-100,
- 3 - клей ФР-12,
- 4 - клей ДФК-14,
- 5 - клей ФРФ-50.

Из полученных данных выяснилось, что константы k и η_0 имеют зависимость от температуры, описываемую уравнением Аррениуса. Вычисленные значения E и A_0 для параметров k и η_0 представлены в табл. 1. Зависимость η_0 от температуры показана на рис. 3. Найденные значения энергии активации E для k у исследованных клеев мало отличаются, и их можно считать примерно равными, но разницы между E для η_0 более значительны.

Постоянство n в пределах одной серии оказалось действительным также и при исследовании влияния щелочи и количества отвердителя. Результаты соответствующих расчетов представлены в табл. 3 и 4. Содержание щелочи влияет только на значения k , а количество отвердителя только на η_0 . Зависимость k от содержания щелочи линейная (рис. 4). Зависимость η_0 от количества отвердителя нелинейная - рост η_0 замедляется при количестве отвердителя выше II в.ч.

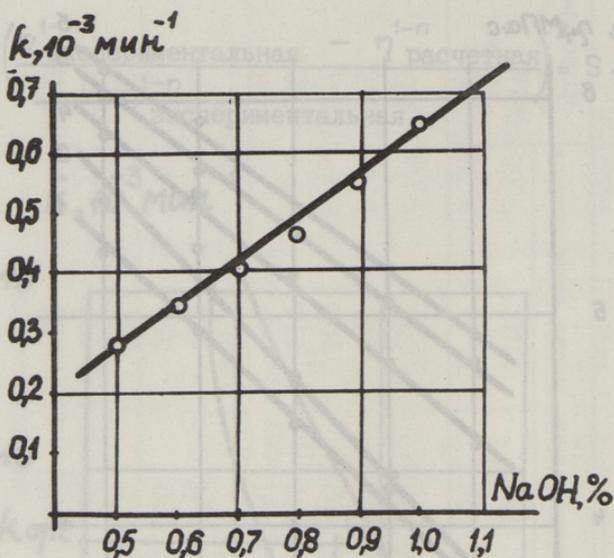


Рис. 4. Зависимость константы скорости k от содержания щелочи. Клей ДФК-14.

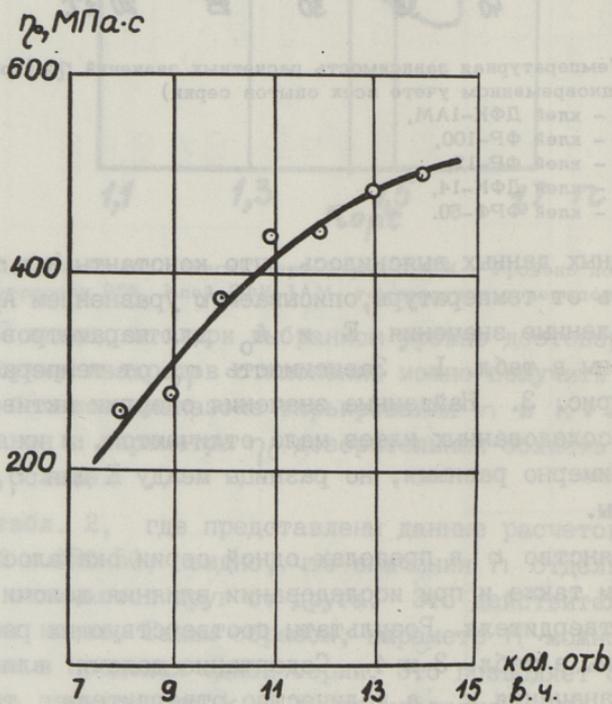


Рис. 5. Зависимость расчетной η_0 (при одновременном учете всех опытов серии) от количества отвердителя. Клей ДФК-14.

Таблица 3

Влияние содержания щелочи в смоле на скорость отверждения клея ДЖК-14.

Значения параметров уравнения (3)

NaOH, %	При расчете отдельно по опытам			При одновременном учете всех опытов			Экспериментальное τ_0 , МПа·с
	n	k × 1000, мин ⁻¹	τ_0 , МПа·с	n	k × 1000, мин ⁻¹	τ_0 , МПа·с	
0,97	1,562	0,641	251	1,554	0,6502	249	391
0,88	1,584	0,429	274	1,554	0,5575	252	384
0,77	1,548	0,493	265	1,554	0,4637	274	367
0,68	1,589	0,300	288	1,554	0,4070	261	391
0,60	1,552	0,352	267	1,554	0,3433	269	384
0,50	1,509	0,346	312	1,554	0,2279	362	438

Влияние количества отвердителя на скорость отверждения клея ДЖК-14.
Значения параметров уравнения (3)

Количество отвердителя в г на 100 г смолы	При расчете отдельно по опытам		При одновременном учете всех опытов			Экспериментальное η_0 , МПа·с
	n	$k \times 1000$, мин ⁻¹	η_0 , МПа·с	n	$k \times 1000$, мин ⁻¹	
8	I, 658	0, 223	274	I, 624	0, 296	255
9	I, 662	0, 184	400	I, 624	0, 257	266
10	I, 630	0, 247	379	I, 624	0, 252	372
11	I, 667	0, 168	484	I, 624	0, 248	435
12	I, 642	0, 209	456	I, 624	0, 246	437
13	I, 602	0, 301	446	I, 624	0, 245	476
14	I, 585	0, 355	447	I, 624	0, 248	496
Среднее	I, 635	0, 241			0, 257	690

Значения параметров уравнения (3)

Влияние содержания смолы в смеси на скорость отверждения клея ДЖК-14

Уравнение (3) весьма хорошо описывает ход отверждения всех исследованных клеев. Коэффициент корреляции, в среднем, 0,995. Однако в случае алкилрезорциновых клеев, при общей хорошей описываемости экспериментальных данных намечались и систематические отклонения. В начальной стадии отверждения алкилрезорциновых клеев наблюдался более быстрый рост экспериментально измеряемой вязкости по сравнению с расчетными значениями. Это выражается и в разнице экспериментальных и расчетных значений η_0 . Для резорциновых клеев отклонения были значительно меньше и не имели систематического характера. Видимо это явление можно объяснить более быстрым образованием метилольных соединений алкилрезорцинов. Это приводит и к относительно быстрой поликонденсации и росту вязкости в начальной стадии отверждения.

При сравнении всех исследованных систем наблюдалось относительно малое варьирование константы n . Это показывает, что поликонденсационные процессы изученных клеев протекают аналогично. С другой стороны, отклонения n в пределах одной серии были еще меньше. Также отмечалась разница в значениях n для разных партий клея ДФК-14. Вероятно, константа n отражает различия в структурах смол.

Несмотря на то, что использованные уравнения хорошо описывают экспериментальные данные, нужно отметить эмпиричность такого подхода. Для детального анализа кривых изменения вязкости нужно использовать более совершенные математические модели, учитывающие конкретно все протекающие реакции.

В ы в о д ы

1. Представлены экспериментальные данные и математическое описание скорости отверждения разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев.

2. Изменение вязкости по времени хорошо описывается уравнением n -порядка. При испытаниях клеев в различных условиях константа n остается постоянной.

3. Протекание отверждения резорциновых и алкилрезорциновых клеев аналогичное, но алкилрезорциновые клеи более реакционноспособные.

4. Выведены температурные зависимости скорости отверждения разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев.

5. Влияние щелочи отражается только на значениях константы k , а влияние количества отвердителя только на значениях константы η_0 в уравнении скорости отверждения клея.

Л и т е р а т у р а

1. Старкопф Ю.-А.А. О скорости отверждения резорцинформальдегидных смол. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 77-83.

2. Borosgyevi E., Tüdös F., Szundi I. Über die Härtungsreaktion von Phenol-Formaldehyd-Harzen I. - Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1971, N 15, S. 1-8.

3. Старкопф Ю.-А.А., Йокк Х.А. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение ХУП. Оценка достоверности параметров реакции оксиметилирования. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 33-40.

J. Starkopf

H. Jokk

A. Kõösel

On the Curing Rate of Various Resorcinol Adhesives

Abstract

The rate of viscosity change of various resorcinol- and alkylresorcinol-formaldehyde adhesives was studied. Viscosity change in time is described by a n-order equation. Temperature dependences of the curing rate are found for various adhesives. Influence of the amounts of alkali and hardener of the coefficients in the rate equation of the curing process is treated.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КОРЫ СОСНЫ И ЕЛИ

Под экстрактивными веществами (ЭВ) коры понимают вещества, которые можно извлечь из коры при помощи органических растворителей или воды без химических превращений. Химический состав ЭВ древесной коры весьма сложен и поэтому недостаточно изучен.

К основным группам веществ в коре относятся: высшие жирные кислоты и спирты, смоляные кислоты, жиры, воски, углеводороды, терпены, стерины, белки, красители, таниды, флавофены, гликозиды и некоторые углеводы [1].

Остаток коры после удаления ЭВ, который составляет примерно 78 % для сосны и 76 % для ели [2, 3], состоит из лигнина, суберина, целлюлозы и других нерастворимых полисахаридов [4].

Основную часть ЭВ коры составляют полимерные многоатомные фенолы, которые могут служить фенольным сырьем для клеев. Соотношение полимерных и мономерных фенолов, из которых далее образуются полимеры, в различных условиях значительно колеблется [5].

По растворимости фенолы коры различаются следующим образом [6]:

I. Фенолы, растворимые в органических растворителях или в воде, в том числе:

- мономерные фенолы, растворимые в этилацетате и в воде (кониферин, катехины, флавонолы, лейкоантоцианидины, антоцианидины, стильбены и т.д.).

- полимерные многоатомные фенолы, растворимые в ацетоне, метаноле и воде (поликликозиды флавоноидов, олигомерные лейкоантоцианы, конденсированные фенольные соединения).

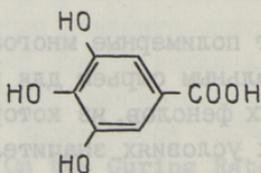
2. Фенольные соединения, растворимые в щелочных водных растворах, в том числе:

- фенольные кислоты,
- флобафены.

Потенциальным источником сырья при синтезе смол считаются таннины – соединения с молекулярной массой 500 – 4000, содержащие определенное число фенольных гидроксильных групп (1–2 на одно элементарное звено). Такие соединения способны образовывать достаточно прочные поперечные связи с другими макромолекулами [7].

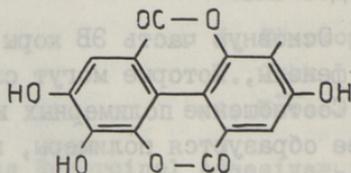
Таннины древесной коры на основании их строения можно разделить на два четко разграниченных класса в зависимости от типа фенольных ядер и способа, по которому эти ядра соединяются [1, 4, 5, 7]:

I. Гидролизуемые таннины характерны тем, что основой их структуры служит многоатомный спирт, например, глюкоза, в которой все или некоторые гидроксильные группы частично или полностью этерифицированы галловой кислотой или родственными ей соединениями. Таннины такого строения гидролизуются под действием кислот с образованием углевода и ряда фенольных кислот, например, I и II:



I

галловая кислота



II

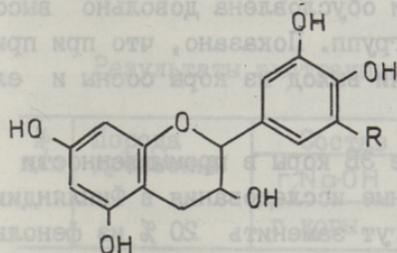
эгалловая кислота

Таннины такого типа имеют низкую реакционную способность в реакции с формальдегидом.

2. Конденсированные таннины (КТ): Соединения этого класса при обработке гидролизующими реагентами имеют тенденцию к полимеризации. В противоположность фенолам типа пирокатехина и пирогаллола гидролизуемых таннидов, фенольные единицы типа флороглюцина и резорцина в КТ легко подвергаются конденсации с альдегидами и кетонами.

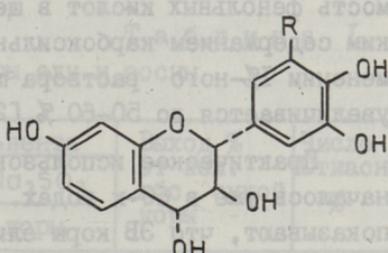
До настоящего времени структурный состав КТ окончательно не выяснен. Сравнительно детально изучены моно-, ди-, три и тетрафлавоноидные соединения [8].

По литературным данным [5, 8] КТ образуется в ходе биосинтеза в коре при кислотной конденсации флаван-3-олов III и флаван-3,4-диолов IV-VI. Значительно реже в их образовании принимают участие стильбены и флавонононы.



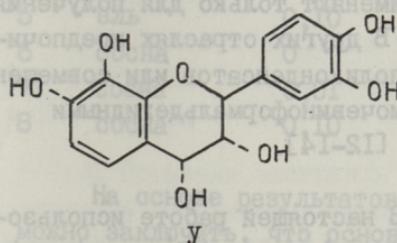
III

катехин, эпикатехин ($R = H$)
галлокатехин ($R = OH$)



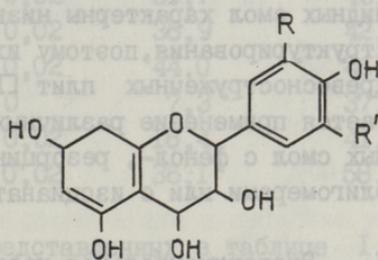
IV

(-)-мелакацидин



V

(+) лейкокорбинетинидин ($R = OH$)
(+) моллизакацидин ($R = H$)



VI

лейкодельфинидин ($R = R' = OH$)
лейкоцианидин ($R = OH, R' = H$)
лейкопеларгонидин ($R = R' = H$)

КТ могут конденсироваться дальше с образованием флавонолов, которые уже не растворяются в воде. Их можно выделить водным раствором щелочи.

КТ в полимерной форме образуют спиральную структуру, в которой пирокатехиновые ядра направлены вовнутрь. Молекула КТ коры состоит из 7-12 флавоноидных единиц.

При определении количественного состава КТ результаты явно зависят от метода анализа [9]. При исследовании возможностей использования КТ в составе синтетических смол более подходящим является т.н. число Стиасни [5]. Поскольку в кислотной конденсации с формальдегидом участвуют и

мономерные фенолы типа резорцина и флороглюцина, то получают завышенные данные, которые являются мерой общего содержания реакционноспособных фенольных соединений. Число Стиасни для водного экстракта ели составляет 54,2 % [10].

Обработкой коры щелочными растворами выход экстракта и число Стиасни значительно увеличиваются. Эта часть соответствует фенольным кислотам и флобафенам в коре. Растворимость фенольных кислот в щелочи обусловлена довольно высоким содержанием карбоксильных групп. Показано, что при применении 1%-ного раствора щелочи выход из коры сосны и ели увеличивается до 50-60 % [2].

Практическое использование ЭВ коры в промышленности началось уже в 60-х годах. Данные исследования в Финляндии показывают, что ЭВ коры ели могут заменить 20 % из фенольной смолы в фанерной промышленности [10]. Известны и поликонденсаты на основе КТ некоторых южных пород с формальдегидом, которые применяются в качестве связующих. Для таннидных смол характерны низкие жизнеспособность и степень структурирования, поэтому их применяют только для получения древесностружечных плит [11]. В других отраслях предпочитается применение различных сополиконденсатов или совмещенных смол с фенол-, резорцин-, мочевиноформальдегидными олигомерами или с изоцианатами [12-14].

Экспериментальная часть. В настоящей работе использовали кору сосны (*Pinus sylvestris*) и ели (*Picea abies*), полученную из лесопильного цеха Аэгвйдуского лесного хозяйства. До окорки бревна хранению в воде не подвергались. Окорка проводилась вручную.

Кору высушивали в термостатированной камере при температуре 50 °С до влажности 10 % и измельчали в лабораторной дисковой мельнице. Предварительными опытами выяснили, что фракция измельченной коры диаметром до 1 мм препятствует проведению фильтрации, хотя по литературным данным для экстракции следует применять именно эту фракцию. Поэтому нами была выделена фракция диаметром частиц 1-2 мм. Выделенную фракцию коры высушили до абсолютно сухого состояния при температуре 103 °С. Экстрагирование коры проводилось в колбе емкостью 1 л, снабженной обратным холо-

дильником, термометром и мешалкой. Для экстракции было взято 100 г коры и 1000 г сольвента.

Экстрагирование проводилось при температуре 80 °С на водяной бане 90 мин. В качестве сольвента использовали смесь из раствора гидроокиси натрия и раствора сернокислого натрия (для снижения вязкости и стабилизации [12]). Определяли выход ЭВ и число Стиасни [5] (см. табл. I).

Т а б л и ц а I

Результаты экстракции коры ели и сосны

№ п/п	Порода древесины	Состав сольвента		Выход % от кол. абс. сухой коры	Число Стиасни, %
		г NaOH	г Na ₂ SO ₃		
		г коры	г коры		
1	ель	0	0	10,7	39,0
2	ель	0,01	0,02	20,0	40,9
3	ель	0,03	0,02	31,7	40,0
4	ель	0,05	0,02	36,9	42,2
5	ель	0,10	0,02	44,0	46,5
6	сосна	0	0	7,3	37,3
7	сосна	0,01	0,02	18,4	41,4
8	сосна	0,10	0,02	36,1	58,1

На основе результатов, представленных в таблице I, можно заключить, что основная часть реакционноспособных фенольных соединений выделяется обработыванием щелочью. Выход в этом случае 20-40 %, а число Стиасни около 40 %.

После сушки экстракта гидроокись натрия остается в составе сухого вещества и при использовании последнего в составе поликонденсационных смол появляется сильный каталитический эффект. Поэтому нецелесообразно применять сольвенты, в составе которых выше 0,1 г гидроокиси натрия на 1 г коры, хотя выход при этом немного увеличивается.

Для практического применения экстракта в сухом виде в данной работе использовали 2 варианта сушки:

- 1) сушение экстракта при температуре 25 °С в вакуумном эксикаторе в присутствии P₂O₅;
- 2) распылительное сушение на установке "NIRO ATOMIZER" (Дания) со следующими основными параметрами режима:

- температура воздуха при входе 275 °С;

- температура воздуха при выходе 90 °С;

- производительность 4 л/ч.

Сравнение этих вариантов позволило сделать вывод, что в ходе вакуумной сушки число Стиасни уменьшается на 20 % (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Характеристика экстрактов

Обозначение варианта	Древесная порода	Состав сольвента		Метод сушки	Число Стиасни
		$\frac{\text{г NaOH}}{\text{г коры}}$	$\frac{\text{г Na}_2\text{SO}_3}{\text{г коры}}$		
1	сосна	0,01	0,02	вакуумная	41,4
2	ель	0,01	0,02	вакуумная	40,9
3	сосна	0,10	0,02	распыление	58,1

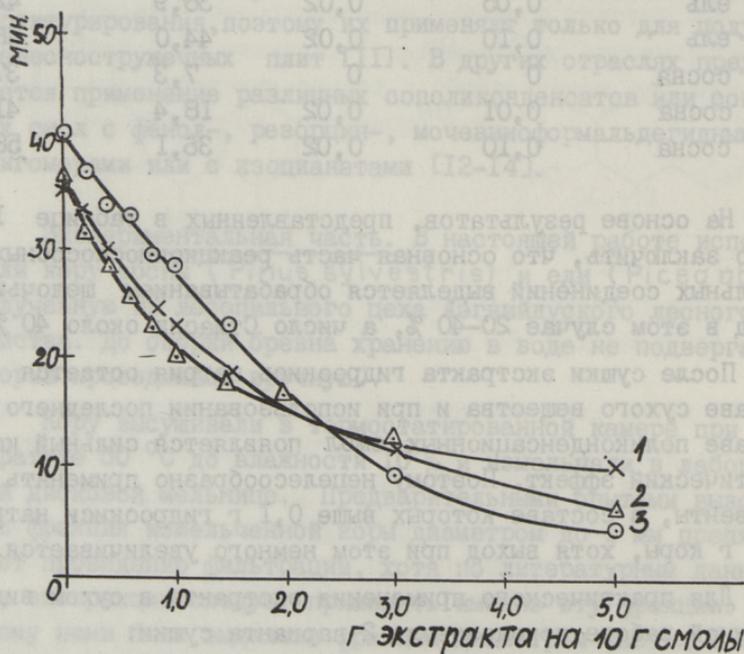


Рис. 1. Время гелеобразования смолы СФЖ-3014 в зависимости от количества экстракта:

1 - экстракт коры сосны, 2 - экстракт коры ели,

3 - экстракт коры сосны, полученный распылительной сушкой.

Для выяснения возможностей сокращения времени гелеобразования резольной формальдегидной смолы СФЖ-3014 были подготовлены некоторые экстракты в сухом состоянии (см. табл. 2). Время гелеобразования смолы СФЖ-3014 в присутствии экстрактов определяли при 100 °С [15]. Результаты определений приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, экстракты из коры сосны и ели действуют приблизительно одинаково. При этом использование экстракта в количестве 2 г на 10 г СФЖ-3014 приводит к сокращению времени гелеобразования системы примерно в 2,2-2,5 раза.

В ы в о д ы

1. Приведен краткий обзор литературы о составе фенольных соединений в коре сосны и ели.

2. Экстрагированием водой можно выделить из коры сосны 7,3 % и из коры ели 10,7 % экстрактивных веществ с содержанием в них фенольных соединений 37,3 % и 39,0 %, соответственно.

3. При обрабатывании коры 1%-ным раствором NaOH выход экстракта увеличивается до 36,1 % в случае сосны, а ели - 44,0 %.

4. Применяя экстракты коры сосны и ели в качестве ускорителей отверждения фенолформальдегидной смолы СФЖ-3014 можно сократить время гелеобразования в 2,2-2,5 раза.

Л и т е р а т у р а

1. Иенсен В., Фремер К.Э., Сирила П. Вартиповара В. Химия коры. - Химия древесины / Под ред. Б.Л. Браунинга. М., 1967. с. 350-414.

2. Peltone S. Studies on bark extracts from Scots pine (*Pinus sylvestris*) and Norway Spruce (*Picea abies*). Part I. Main chemical composition. - Paperi ja Puu, 1981, 10, с. 593-595.

3. Павлова Т.А., Куйбина Н.И., Иванова Л.Я., Медведева Е.Н., Шарков В.И. Химический состав коры и древесины хвойных и лиственных пород. - Гидролиз и лесохим. пром-сть, 1977, с. 9-11.

4. Norin T., Fremmer K.E. Kouren rakenne ja kemialinen koostumus. Puukemia. Toimitanut W. Jensen. Turku, 1977, s. 214-227.

5. Харвэй Д.Е. Конденсированные танины. - Экстрактивные вещества древесины / Под ред. В.Э. Хиллиса. М., 1965, с. 195-235.

6. Ukkonen M.K., Erä V. Birch bark extracts. - Kemia-Kemi, 1979, 6, 5, p. 217-220.

7. Суэйн Т., Танины. - Биохимия растений / Под ред. И. Боннера, М., Мир, 1968, с. 299-347.

8. Roux D.G. Recent advances in the chemistry of the natural condensed tannins. - Phytochemistry, 1972, 9, 11, p. 1219-1230.

9. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М., 1964. 294 с.

10. Suomi - Lindberg L. Bark extracts and their use in plywood bonding. - Paperi ja Puu, 1985, 2, p. 65-69.

11. Anderson A.B. Utilization of ponderosa pine bark and its extract in particleboard. - Forest Prod. J., 1974, 24, 8, p. 48-53.

12. Hemingway R.W., Gerald W. Formaldehyde condensation products of model phenols for conifer bark tannins. - J. Liquid Chromatogr., 1978, 1, N 2, p. 163-179.

13. Rossow T., Pizzi A. The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes. - J. Polym. Sci. 1980, 18, p. 3323-3343.

14. Pizzi A. The chemistry and development of tannin/urea-formaldehyde condensates for exterior wood adhesives. - J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23, p. 2777-2792.

15. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г., Рейспере А.А. Влияние алкилрезорцинов на отвержденные фенолформальдегидной смолы. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1983. - № 555, с. 23-33.

Extractives of Pine (*Pinus sylvestris*) and
Spruce (*Picea excelsa*) Bark

Abstract

A brief review about the composition of phenolic compounds in the pine and spruce bark is given.

It is shown that extraction of pine and spruce bark with water gives 7.3 % and 10.7 % of extractives, respectively. The percentages of phenolic compounds in the extracts obtained are 37.3 % and 39.0 %. Extraction with 1 % aqueous NaOH solution increases the yield of extract to 36.1 % in the case of pine bark and to 44.0 % for spruce bark.

The use of the obtained bark extracts to accelerate the curing of phenol-formaldehyde resin SFG-3014 allows to reduce the gel time 2.2 to 2.5 times.

Можно предположить, что процесс истирания (нашаивания) лигнового канта в основном является результатом воздействия на него абразивных частиц. Но, очевидно, и лед имеет специфическую роль. Так, при истирании фторопласта-4 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена на элфобальной шкурке фторопласт изнашивался быстрее 11,2 раза, а на льду — в 1,71 раза [1]. Поэтому истирание на льду является испытанием в условиях наиболее близких к реальным.

Экспериментальная часть. Определение сопротивления истиранию МД проводили в два этапа:

1) истирание на ледяной дорожке вдоль и поперек волокон;

2) истирание на элфобальной шкурке вдоль и поперек волокон.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

СООБЩЕНИЕ XII

Сопротивление истиранию натуральной и модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины

В настоящее время модифицированная смолой ДФК-20 березовая древесина (МД) применяется для изготовления лыжного канта. Основная цель применения МД есть повышение износостойкости лыжного канта. Истирание лыжного канта происходит на снегу и льду в присутствии абразивных частиц (песок, пыль и т.д.). В основном истирание осуществляется вдоль, а при поворотах и поперек волокон. Воспроизвести этот сложный процесс в лабораторных условиях невозможно, а при испытании лыж в реальных условиях трудность заключается в создании идентичных условий для каждого эксперимента.

Можно предположить, что процесс истирания (изнашивания) лыжного канта в основном является результатом воздействия на него абразивных частиц. Но, очевидно, и лед имеет специфическую роль. Так, при истирании фторопласта-4 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена на шлифовальной шкурке фторопласт изнашивался быстрее II,2 раза, а на льду в I,7I раза [1]. Поэтому истирание на льду является испытанием в условиях наиболее близких к реальным.

Экспериментальная часть. Определение сопротивления истиранию МД проводили в два этапа:

- 1) истирание на ледяной дорожке вдоль и поперек волокон;
- 2) истирание на шлифовальной шкурке вдоль и поперек волокон.

Эксперименты на шлифовальной шкурке проводились на машине МТИ-2052 по методике, описанной в работе [2], которая проверялась для истирания поперек волокон. Там же приведен и анализ основных методов для определения сопротивления истиранию древесины и древесных материалов. Каждый приведенный здесь результат есть средний для 10 образцов. Доверительные интервалы на графиках и в таблицах не представлены, это связано с тем, что режущая способность шкурки в течение испытания 10 образцов уменьшается. По данным работы [2], где применялась специальная расчетная методика, коэффициент вариации в среднем 20 %. В начальный момент испытания образцы были абсолютно сухими, поглощение влаги во время истирания на шлифовальной шкурке незначительное.

Для экспериментов на ледяной дорожке построена установка, где желоб со льдом закреплен на горизонтальной вращающийся диск диаметром 0,8 м. Одновременно истираются 32 образца, прижим отдельный для каждого образца. Скорость движения желоба 3,8 м/с, давление образцов на льду 7500 Па. Эти параметры соответствуют средним данным лыжника, с учетом неравномерности распределения давления коэффициентом 2. Экспериментальная установка размещена в климатермокамере КТК 800 (ГДР), где установлена температура для испытания $-16 \pm 0,2^\circ\text{C}$. При температурах выше $-10 \dots -15^\circ\text{C}$ [3] и скоростях ниже 2...3 м/с [4] динамический коэффициент трения различных материалов по льду варьируется в широких пределах по сложным зависимостям. Таким образом, выбранные условия соответствуют более устойчивым величинам коэффициента трения.

Отщепленные от образцов частицы износа остаются на льду. Экспериментально установлено, что при истирании образцов только из натуральной древесины их сопротивление истиранию значительно выше, чем в условиях, когда одновременно испытывают модифицированную и натуральную древесины. Следовательно, продукты истирания МД имеют значительную абразивность. Поэтому во всех экспериментах одновременно испытывались 8 образцов из натуральной древесины и 24 из МД, распределение которых по степеням наполнения одинаковое. Степень наполнения S рассчитывали для каждого образца отдельно как соотношение увеличения массы к начальной массе (при влажности 0 %). На льду истирали образцы, которые пе-

ред этим использовали для истирания на шлифовальной шкурке. Для определения потери массы образцы после эксперимента высушивали.

Критерием сопротивления истиранию выбрана линейная интенсивность износа

$$J_h = \frac{\Delta H}{L},$$

где ΔH - изменение высоты образца,
 L - длина пути истирания [5].

Для увеличения точности определения J_h , ее рассчитывали как

$$J_h = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A_d \cdot L},$$

где ρ - плотность истираемого материала,
 Δm - изменение массы образца,
 A_d - номинальная площадь контакта.

Длина пути истирания на ледяной дорожке была в среднем 350 км, на шлифовальной шкурке - 106,8 м.

Результаты и обсуждение. В работе Коллманна и Коте [6] обобщаются результаты нескольких исследователей, по их мнению с повышением плотности древесины линейная интенсивность ее износа должна уменьшаться. По приведенным в таблице I данным такой явной зависимости нам обнаружить не удалось. Линейная интенсивность износа имеет с повышением плотности лишь слабую тенденцию к уменьшению. Наиболее вероятный на первый взгляд вывод о несовершенстве применяемого метода не согласуется с тем обстоятельством, что при испытании МД получены сложные зависимости, воспроизводимость которых достаточно хорошая. Очевидно, такая большая вариация интенсивности износа в сравнении с другими показателями механической прочности связана с тем, что она дает менее усредненные данные о свойствах древесины, так как взаимодействие абразивных частиц и древесины происходит на уровне микроструктуры последней. Можно отметить, что и на графике Чаплина и Армстронга [6] имеется относительно большой разброс между результатами основного и повторного эксперимента (одни и те же образцы). Кроме того, цитируемые здесь исследования выполнены с образцами, имеющими среднюю для данной породы древесины плотность; разные плотности соответствуют разным породам. Исследования о

влиянии плотности на интенсивность износа в пределах одной породы нам найти не удалось.

Увеличение размеров образцов в результате модифицирования характеризует проникновение смолы в клеточные стенки [7]. По данным таблицы 2 содержание сухого вещества

Т а б л и ц а I

Линейная интенсивность износа натуральной березы на шлифовальной шкурке вдоль волокон

Радиальная поверхность		Тангентальная поверхность	
Плотность, кг/м ³	$J_h \cdot 10^6$	Плотность, кг/м ³	$J_h \cdot 10^6$
537	9,70	536	3,68
	10,68		9,83
556	8,55	555	1,85
	6,63		6,75
566	7,52	566	3,88
	8,04		7,43
577	5,67	575	2,67
	11,23		8,49
588	7,90	594	6,92
	10,46		7,41
593	2,90	615	2,15
	3,08		3,33
596	10,24	625	11,35
	11,89		10,77
636	10,26	635	8,93
	9,96		10,77
687	7,10		
	4,92		
696	7,45		
	5,85		

Примечание: для каждой плотности представлены две величины J_h , вторая из них есть результат повторного эксперимента с этими же образцами

пропиточном составе (ССВ) мало влияет на разбухание МД в процессе пропитки. ССВ определяет уменьшение размеров образцов в процессе сушки для удаления растворителя. Сравнивая рис. 1, 2 и 3 с данными таблицы 2, можно предположить,

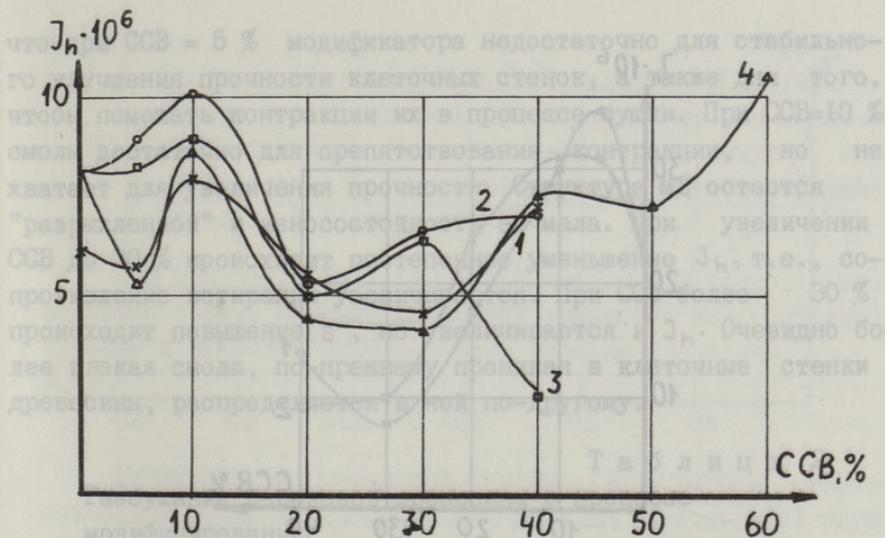


Рис. 1. Интенсивность линейного износа (J_h) модифицированной березовой древесины (радиальная поверхность) в зависимости от содержания сухого вещества (ССВ) в пропиточном составе. Истирание вдоль волокон на шлифовальной шкурке. 1 - плотность перед модифицированием $\rho_0 = 895 \text{ кг/м}^3$; 2, 3 и 4 - $\rho_0 = 580 \text{ кг/м}^3$.

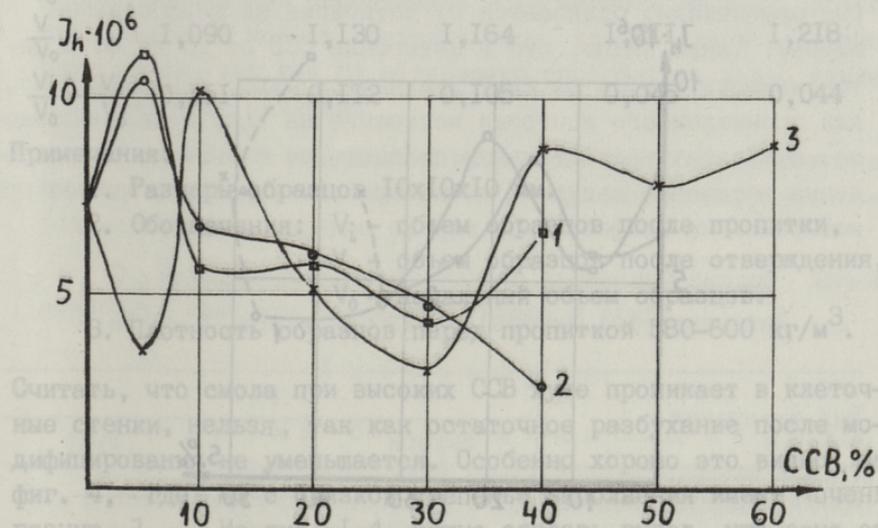


Рис. 2. Интенсивность линейного износа (J_h) модифицированной березовой древесины (тангентальная поверхность) в зависимости от содержания сухого вещества (ССВ) в пропиточном составе. Истирание вдоль волокон на шлифовальной шкурке. 1 и 2 - плотность перед модифицированием $\rho_0 = 800 \text{ кг/м}^3$; 3 - $\rho_0 = 590 \text{ кг/м}^3$.

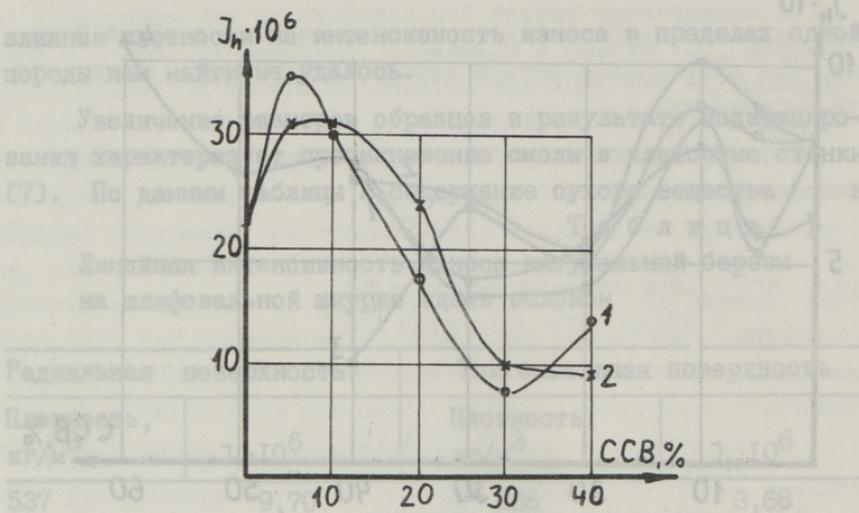


Рис. 3. Интенсивность линейного износа (J_h) модифицированной березовой древесины (тангентальная поверхность) в зависимости от содержания сухого вещества (ССВ) в пропиточном составе. Истирание поперек волокон на шлифовальной шкурке.
1 и 2 - плотность перед модифицированием 600 кг/м³.

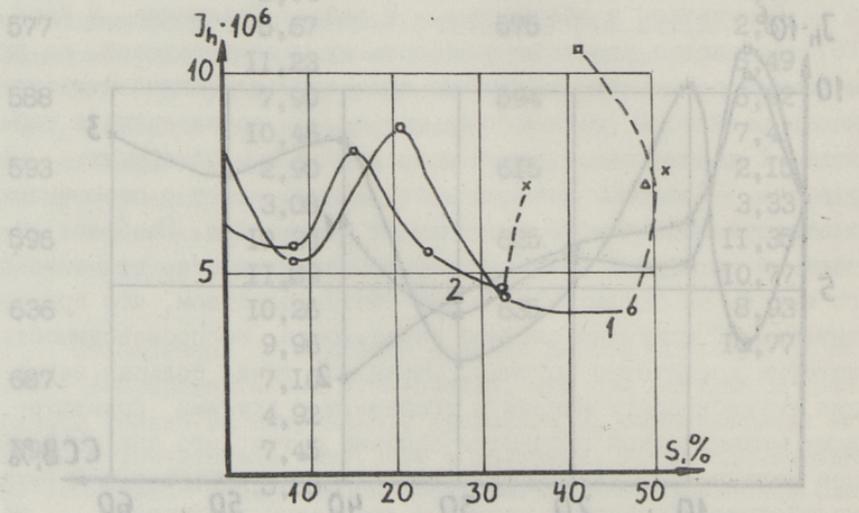


Рис. 4. Интенсивность линейного износа (J_h) модифицированной березовой древесины (радиальная поверхность) в зависимости от степени наполнения (s). Истирание вдоль волокон на шлифовальной шкурке.
1 - плотность перед модифицированием $\rho_0 = 580$ кг/м³;
2 - $\rho_0 = 695$ кг/м³.
o - ССВ до 30 %, x - ССВ = 40 %, Δ - ССВ = 50 %, □ - ССВ = 60 %.

что при ССВ = 5 % модификатора недостаточно для стабильного улучшения прочности клеточных стенок, а также для того, чтобы помешать контракции их в процессе сушки. При ССВ=10 % смолы достаточно для препятствования контракции, но не хватает для увеличения прочности. Структура МД остается "разрыхленной" и износостойкость ее мала. При увеличении ССВ до 30 % происходит постепенное уменьшение J_h , т.е., сопротивление истиранию увеличивается. При ССВ более 30 % происходит повышение ε , но увеличивается и J_h . Очевидно более вязкая смола, по-прежнему проникая в клеточные стенки древесины, распределяется в ней по-другому.

Т а б л и ц а 2

Разбухание березовой древесины в процессе модифицирования

ССВ, %	5	10	20	30	40
$\frac{V_i}{V_0}$	1,241	1,242	1,269	1,256	1,262
$\frac{V}{V_0}$	1,090	1,130	1,164	1,211	1,218
$\frac{V_i}{V_0} - \frac{V}{V_0}$	0,151	0,112	0,105	0,045	0,044

Примечания:

1. Размеры образцов 10x10x10 мм.
2. Обозначения: V_i - объем образцов после пропитки,
 V - объем образцов после отверждения,
 V_0 - начальный объем образцов.
3. Плотность образцов перед пропиткой 580-600 кг/м³.

Считать, что смола при высоких ССВ хуже проникает в клеточные стенки, нельзя, так как остаточное разбухание после модифицирования не уменьшается. Особенно хорошо это видно на фиг. 4, где МД с близкой степенью наполнения имеет очень разную J_h . Из рис. 1-4 можно сделать вывод, что сама отвержденная смола имеет низкую износостойкость. На рис. 5 показано, что вышеупомянутое изменение распределения смолы в клеточной стенке мало влияет на интенсивность износа на льду, а также то, что накопление смолы в сосудах нецелесообразно, так как J_h уменьшается незначительно.

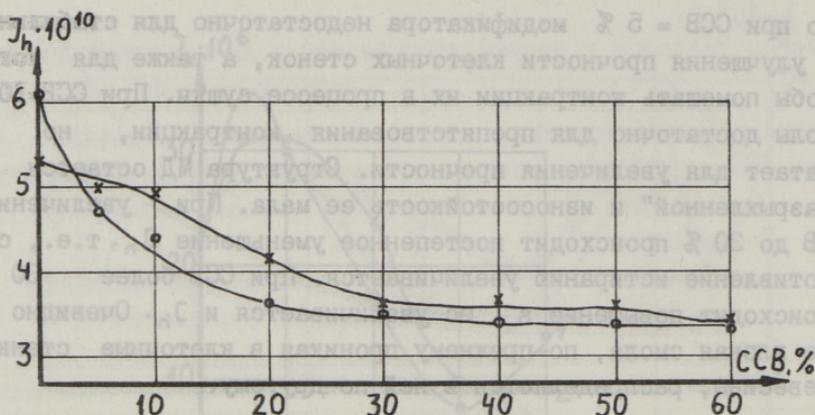


Рис. 5. Интенсивность линейного износа (J_h) модифицированной березовой древесины (радиальная поверхность) в зависимости от содержания сухого вещества (ССВ) в пропиточном составе.

Истирание на льду.

1 - вдоль волокон, 2 - поперек волокон.

При сравнении рис. 1-3 и 5 установлено, что интенсивность износа на льду изменяется по закономерностям, которые существенно отличаются от истирания на шлифовальной шкурке. Также видно, что в интервале ССВ от 20 до 40 % интенсивность износа на льду изменяется мало. Следовательно, для промышленного контроля истирание на льду нецелесообразно, наиболее чувствительным показателем повышения сопротивления истиранию является интенсивность линейного износа при истирании на шлифовальной шкурке поперек волокон.

Таблица 3

Интенсивность линейного износа гикори и граба

Вид истирания	J_h	
	гикори	граб
Вдоль волокон на шлифовальной шкурке	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$
На льду:		
вдоль волокон	$3,03 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-10}$
поперек волокон	$2,98 \cdot 10^{-10}$	$3,14 \cdot 10^{-10}$

Примечания:

1. Плотность гикори 840 кг/м^3 , граба - 760 кг/м^3 .
2. Ориентация к годичным слоям случайная, за исключением истирания гикори на шлифовальной шкурке, где числитель - J_n в радиальной поверхности, а знаменатель - в тангентальной.

При сравнении рис. 1-3 и 5 с таблицей 3 видно, что модифицирование придает березовой древесине износостойкость, близкую к наиболее износостойким породам древесины.

В ы в о д ы

1. Определены интенсивности линейного износа натуральной и модифицированной древесины на шлифовальной шкурке и на льду вдоль и поперек волокон.

2. Оптимальное содержание сухого вещества в пропиточном составе 30 %.

3. Экспериментальная установка, которая применялась в данной работе для определения истираемости на льду, позволяет получить только сравнительные данные для исследуемых материалов, так как на истираемую способность льда влияет и исследуемый материал.

4. Наиболее подходящий метод для контроля сопротивления истиранию есть истирание на шлифовальной шкурке поперек волокон.

5. Модифицирование березовой древесины смолой ДФК-20 позволяет заменить древесину гикори и граба.

Л и т е р а т у р а

1. И г о ш и н В.А., Т ю н и н а Э.Л., Ч е р с к и й И.Н. Некоторые методические вопросы исследования контактного взаимодействия материалов со снегом и льдом. - Трение и износ, 6 (1985), № 3, с. 485-492.

2. Р и й с т о п М.А. О методике определения истираемости модифицированной древесины шлифовальной шкуркой. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 586, 1984, с. 79-84.

3. K u r o i w a D. The kinetic friction on snow and ice. - Journal of Glaciology, 1977, vol. 19, N 81, p. 141-152.

4. Oksanen P. Friction and adhesion of ice. Espoo, Techn. Res. Centre of Finland, 1983, 36 p.

5. Крагельский И.В. Трение и износ. М., Машиностроение, 1968, 434 с.

6. Kollmann F., Cote W. Principles of wood science and technology. Vol. I. Solid wood. New York, Springer Press, 1968. 592 p.

7. Вихров Ю.В. Физико-механические свойства древесины, модифицированной фенолформальдегидными смолами, и характер распределения полимера в древесине. Автореф. дис. к.т.н. Минск, 1971, 28 с.

M. Riistop

Thermo-Chemical Modifying of Wood XII

Wear-Resistance of Natural and DFK-20-Modified Birch Wood

Abstract

To simulate the ski-edge wear, the wear-resistance on ice as well as on the pin-on-disc machine (2052 MTI-1) using sandpaper was measured. The wear on ice is nearly 10000 times slower than on sandpaper. The wear diminishes with the increase of the dry solids content of the impregnating resin. The minimum wear on sandpaper is obtained with the resin, containing 30 % of dry solids. In this case, the wear-resistance of modified birch is nearly that of hickory wood.

The resin DFK-20 with 30 % of dry solids content is recommended for modifying the birch wood to be used for manufacturing ski-edges.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение XIII

Вязкоупругие свойства и сопротивление истиранию
модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины

Вязкоупругие свойства древесины и древесных материалов мало исследованы, хотя они влияют на такие важные эксплуатационные характеристики древесных изделий как деформативность, ползучесть, жесткость и т.д. Изучение этих свойств трудоемко и требует чувствительной аппаратуры. Нами применялся для определения вязкоупругих свойств модифицированной березовой древесины (МД) метод вдавливания конусообразного индентора (метод КИ), который дает возможность на одном и том же опытном образце провести ряд определений десяти характеристик 4-элементной реологической модели [1, 2]. Небольшие размеры лунки после вдавливания индентора в материал позволяют применять эти же образцы для определения сопротивления истиранию...

По данным Коллмана и Коте [3] модули упругости, твердость и сопротивление истиранию имеют линейную зависимость от плотности древесины, которая в результате модифицирования значительно увеличивается. Целью данной работы является выяснить, остается ли эта зависимость линейной для МД.

Общие принципы метода КИ следующие. Исследуют изменение деформации материала после нагружения его постоянной нагрузкой и после снятия нагрузки по схеме П. Ребиндера (рис. 1). Особенностью метода КИ является определение приведенной деформации:

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{1}{E_g},$$

где ε - относительная деформация,

σ - напряжение,

E_g - модуль деформации.

$$E_g = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

σ и ε рассчитывают с учетом нагрузки и глубины внедрения индентора в материал.

По характеру изменения деформации (глубины внедрения индентора) рассчитывают также $E_{yв}$ - равновесный модуль упругости, E_0 - условно-мгновенный модуль упругости, $\eta_{пл}$ - пластическая вязкость и T - твердость. Возможно разделение ε на пластическую ($\varepsilon_{пл}$), высокоэластическую ($\varepsilon_{вэ}$) и упругую (ε_y) деформации. Теоретическое обоснование метода КИ и расчетные формулы приведены в работе [2].

Применение метода КИ целесообразно на продольном разрезе ствола дерева. При этом измеряются вязкоупругие свойства древесины в перпендикулярном направлении к волокнам (КИ втесняется между волокнами), а не более высокие ее

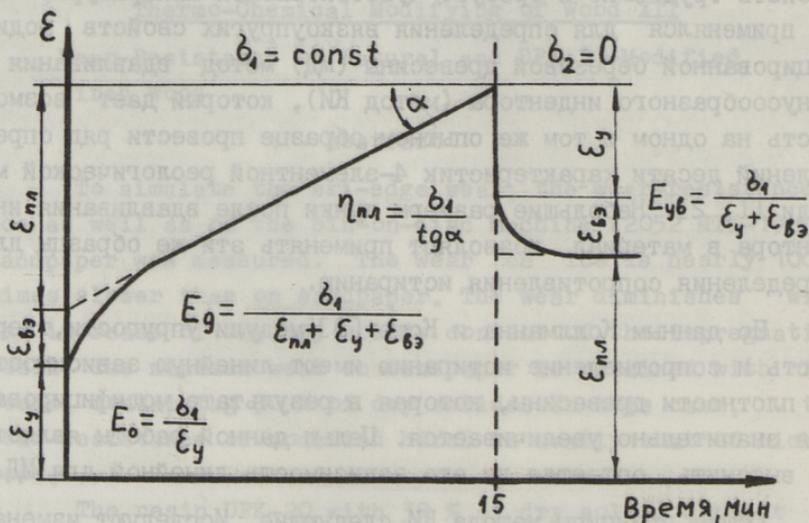


Рис. 1. Схема изменения деформаций после нагрузки опытного образца до постоянного напряжения σ_1 и после снятия нагрузки. Обозначения приведены в тексте.

характеристики вдоль волокон. Для экспериментов выбрана тангентальная поверхность древесины, чтобы избежать трудностей при ориентации КИ к годичным слоям. Нагрузка на КИ выбрана 12 кгс, при этом глубина отпечатка составляет в среднем 1/2 - 2/3 толщины годичного слоя. Ориентация исследуемой поверхности к годичным слоям случайная. Испытания проводили на консистометре Гепплера, угол вершины конуса был 64°20'.

Эксперименты по определению сопротивления истиранию проводили на машине МТИ - 2052 по методике, описанной в работе [4]. Эта методика проверялась и для истирания поперек волокон. Длина пути истирания для каждой пары образцов была 106,8 м, давление 3250 Па, зернистость шкурки 8 Н, скорость истирания 0,3 м/с. В начальный момент истирания или вдавливания КИ образцы были абсолютно сухими, увеличение влажности во время эксперимента незначительное. Плотность также рассчитана для сухих образцов.

Смола ДФК-20 имеет содержание сухого вещества (ССВ) в пропиточном составе от 5 до 60 %. Соответственно изменяется и степень наполнения МД. В связи с изменением вязкости пропиточного состава изменяется и характер распределения смолы в капиллярно-пористой системе древесины [5]. Плотность образцов перед модифицированием была 570-590 кг/м³; увеличение плотности после пропитки (см. табл. I) характеризует количество смолы ДФК-20 в древесине.

Т а б л и ц а I
Средняя плотность испытываемых образцов

ССВ, %	Нат. береза	5	10	20	30	40	50	60
Плотность, кг/м ³	573	621	639	711	755	834	773	832

Количество образцов в каждом эксперименте 20; 10 из них истирали вдоль волокон, а 10 поперек. При ССВ 50 и 60 % количество образцов 6, эксперименты по истиранию не проводились. Размеры образцов 20x20x8 мм (8 мм - размер поперек волокон). Доверительные интервалы оценены с вероятностью 95 %.

Результаты и обсуждение. Из рис. 2 и 3 видно, что зависимость исследуемых показателей вязкоупругих свойств от плотности МД является линейной до ССВ 50 %, а при ССВ 60 % происходит существенное понижение этих показателей. Поэтому при нахождении уравнений прямых на рис. 2 и 3 методом наименьших квадратов, величины показателей при ССВ 60 % не учтены. Очевидно, это понижение связано с более высокой вязкостью пропиточного состава, в результате чего смола хуже проникает в микропустоты древесины. Надо отметить, что при ССВ выше 30 % в отдельных случаях получаются нестабильные величины плотностей, характер изменения плотностей, представленных в таблице I, является не совсем характерным. Так обычно резкого повышения плотности при ССВ

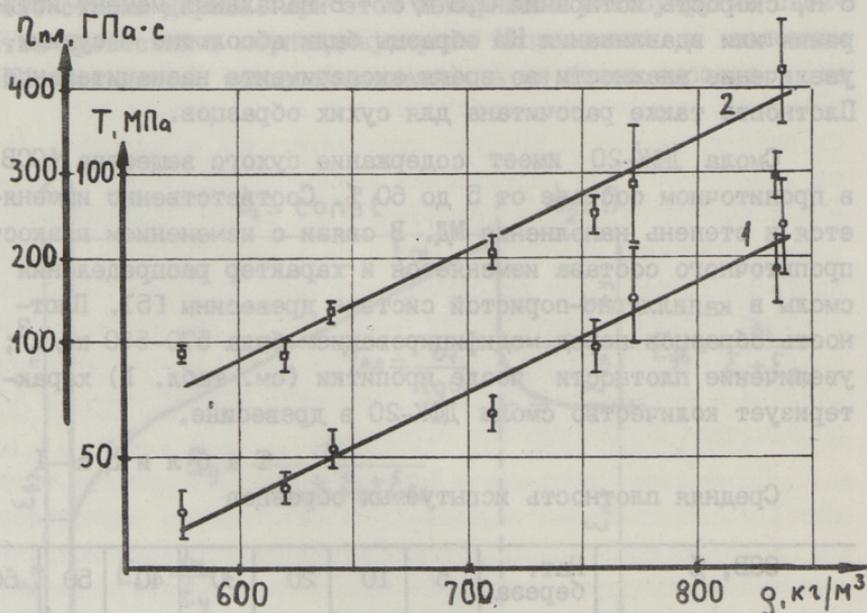


Рис. 2. Зависимость твердости (T) и пластической вязкости ($\eta_{пл}$)

натуральной и модифицированной березы от плотности:

1 и ○ - твердость, 2 и ◻ - пластическая вязкость,

● и ◻ - ССВ 60 %.

40 % не наблюдается, а при ССВ выше 40 % плотность повышается мало или даже уменьшается. То, что в таких условиях зависимость показателей вязкоупругих свойств от плотности ос-

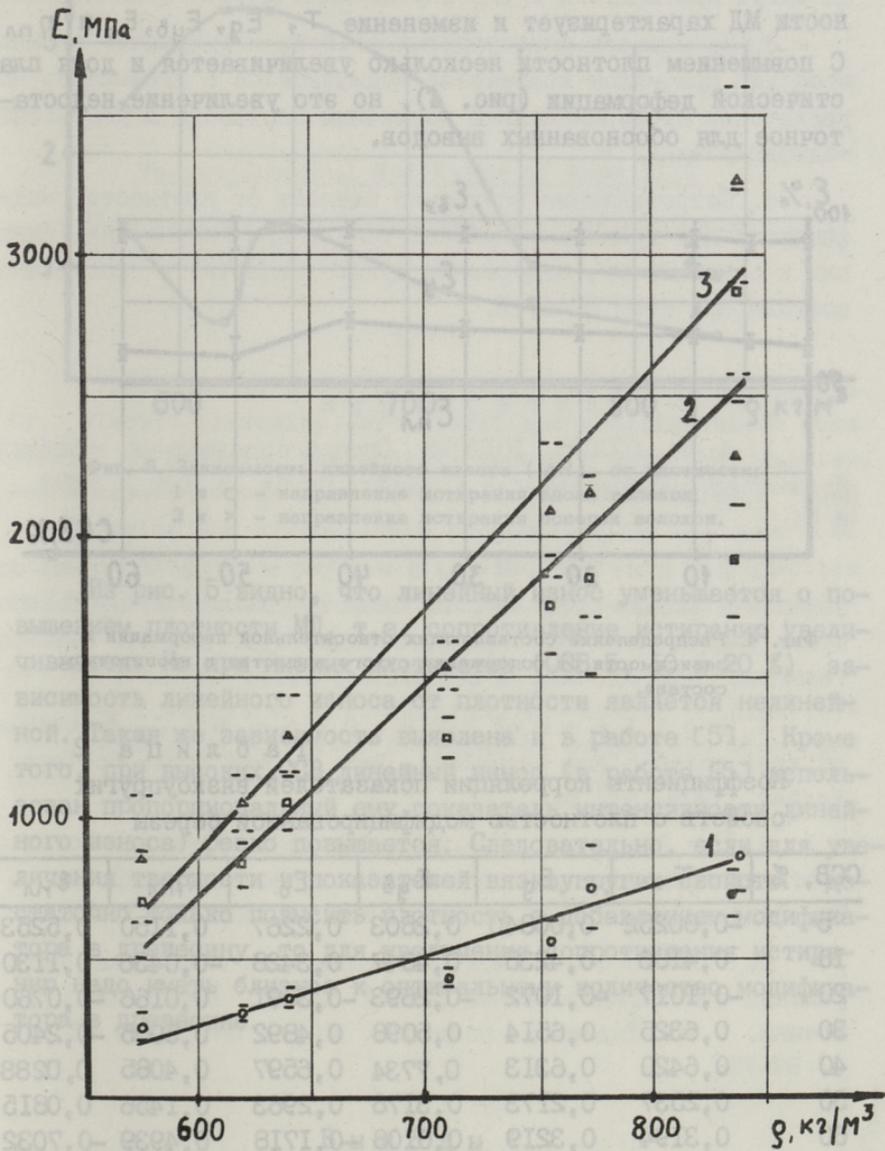
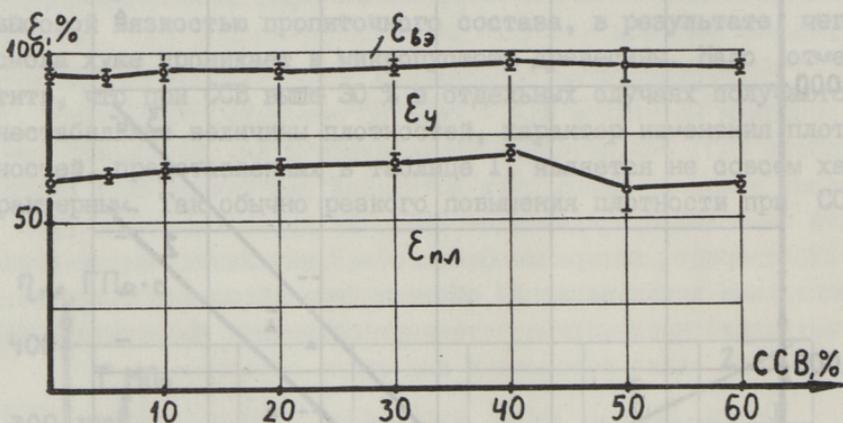


Рис. 3. Зависимость модулей упругости от плотности:
 1 и \circ - E_g , 2 и \square - E_{uv} , 3 и \triangle - E_o ,
 \bullet , \blacksquare и \blacktriangle - ССВ 60 %.

тается линейной, свидетельствует о достоверности полученных результатов. Следовательно, при ССВ до 40–50 % изменение плотности МД характеризует и изменение T , E_g , $E_{yв}$, E_o и $\eta_{пл}$. С повышением плотности несколько увеличивается и доля пластической деформации (рис. 4), но это увеличение недостаточное для обоснованных выводов.

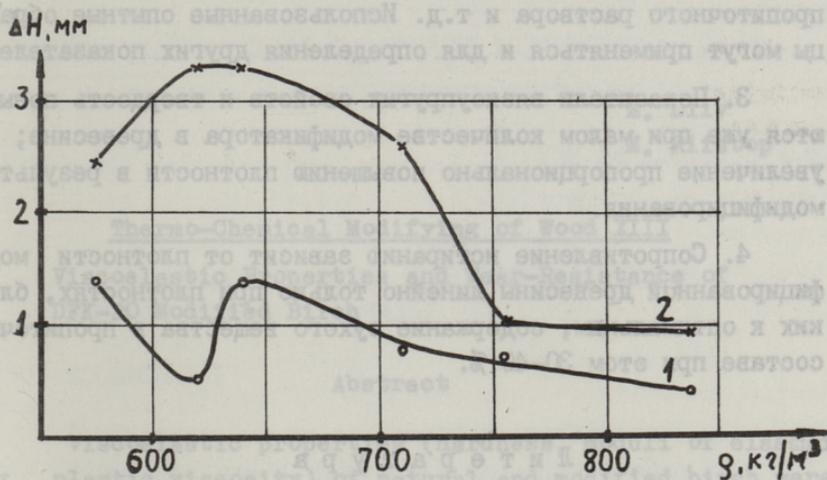


Фиг. 4. Распределение составляющих относительной деформации в зависимости от содержания сухого вещества в пропиточном составе.

Т а б л и ц а 2
Кoeffициенты корреляции показателей вязкоупругих свойств с плотностью модифицированной березы

ССВ, %	T	E_g	$E_{yв}$	E_o	$\eta_{пл}$	$\epsilon_{пл}$
5	-0,00252	0,00840	0,2803	0,2267	0,1150	0,5253
10	0,4186	0,4235	0,4047	0,3428	-0,0436	0,1130
20	-0,1017	-0,1072	-0,2693	-0,3091	0,0166	-0,0760
30	0,6325	0,6514	0,5098	0,4892	0,5005	-0,2405
40	0,6420	0,6313	0,7734	0,6597	0,4085	0,0288
50	0,2537	0,2173	0,3178	0,2963	0,1456	0,0815
60	0,3194	0,3219	0,0108	-0,1718	0,4939	-0,7032

При сравнении рис. 2 и 3 с данными таблицы 2 можно сделать вывод, что оптимальное ССВ есть 30–40 %, на что указывает значимая положительная корреляция от плотности (так как плотность перед модифицированием приблизительно одинакова, то и от содержания смолы).



Фиг. 5. Зависимость линейного износа (ΔH) от плотности:
 1 и \circ — направление истирания вдоль волокон,
 2 и \times — направление истирания поперек волокон.

Из рис. 5 видно, что линейный износ уменьшается с повышением плотности МД, т.е. сопротивление истиранию увеличивается. Но при низких плотностях (ССВ 5, 10 и 20 %) зависимость линейного износа от плотности является нелинейной. Такая же зависимость выявлена и в работе [5]. Кроме того, при высоких ССВ линейный износ (в работе [5] использован пропорциональный ему показатель интенсивности линейного износа) резко повышается. Следовательно, если для увеличения твердости и показателей вязкоупругих свойств достаточно только повысить плотность с добавлением модификатора в древесину, то для увеличения сопротивления истиранию надо иметь близкое к оптимальному количество модификатора в древесине.

Выводы

1. Определены твердость, показатели вязкоупругих свойств и сопротивление истиранию натуральной и модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины.

2. Метод вдавливания конусообразного индентора применим для исследования вязкоупругих свойств модифицированной древесины при оптимизации режимов отверждения, состава

пропиточного раствора и т.д. Использованные опытные образцы могут применяться и для определения других показателей.

3. Показатели вязкоупругих свойств и твердость повышаются уже при малом количестве модификатора в древесине; их увеличение пропорционально повышению плотности в результате модифицирования.

4. Сопротивление истиранию зависит от плотности модифицированной древесины линейно только при плотностях, близких к оптимальным, содержание сухого вещества в пропиточном составе при этом 30-40 %.

Л и т е р а т у р а

1. А. с. (СССР). IOI2092 Способ определения свойств полимерных материалов / Э.Х. Лийв. Оpubл. в Б.И., 1983, № 14.

2. Лийв Э.Х., Машегиров А.Д. Методика определения физико-механических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индентора. Таллин, НИИСтроительства Госстроя ЭССР и ЭстНИИНТИ, 1983, 27 с.

3. Kollmann F.F.P., Cote W.A.J. Principles of wood science and technology. Vol. 1, New York, Springer Verlag, 1968. 592 p.

4. Рийстоп М.А. О методике определения истираемости модифицированной древесины шлифовальной шкуркой. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984. № 586, с. 79-84.

5. Рийстоп М.А. Сопротивление истиранию натуральной и модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, См. наст. сб., с. 69-78.

E. Liiv

M. Riistop

Thermo-Chemical Modifying of Wood XIII

Viscoelastic Properties and Wear-Resistance of
DFK-20 Modified Birch

Abstract

Viscoelastic properties (hardness, moduli of elasticity, plastic viscosity) of natural and modified birch were studied by pressing the conical indenter into the samples. Wear-resistance was also estimated for the samples, used in measuring the viscoelastic properties. In the case of a linear dependence between the viscoelastic properties and the density of the modified and natural wood, a non-linear dependence of viscoelastic properties on the wear-resistance was observed.

As a result of modification, the moduli of elasticity showed a much greater increase in comparison with the improvement of other mechanical properties.

СВОБОДНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД В ДРЕВЕСНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

СООБЩЕНИЕ I

Взаимосвязь между содержанием свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах и его эмиссией

В настоящее время в практике определения свободного формальдегида (СФ) в древесно-стружечных плитах (ДСП) основными являются два метода: метод жидкофазной экстракции, получивший название "перфораторный" и метод с использованием специальной герметичной камеры – эмиссионный метод. Во многих странах содержание СФ и ДСП оценивается по "перфораторному" методу [1], поскольку он является относительно быстрым. С помощью второго метода определяется уровень выделения из ДСП СФ в конкретных условиях (температура, влажность окружающей среды, скорость вентиляции и насыщенность ДСП камеры) [2].

Эти методы отражают два различных аспекта анализа – при помощи "перфораторного" метода определяется потенциальное содержание СФ в ДСП, а эмиссионного – та сравнительно ничтожная часть СФ, которая по закономерностям парожидкостного равновесия испаряется из ДСП. Между этими показателями, следовательно, должна существовать взаимосвязь, которая учитывает и условия равновесного состояния СФ. Так, например, в ФРГ зафиксированы следующие параметры для определения эмиссии СФ из ДСП [3]:

- температура 23 °С,
- относительная влажность 45 %,
- насыщенность камеры $1,2 \text{ м}^2/\text{м}^3$,
- воздухообмен 1 ч^{-1} .

Известно [4], что из вышеприведенных параметров перво-
степенное значение на выделение СФ из ДСП имеет температура,
- при равных других условиях повышение температуры от 25 до
40 °С вызвало увеличение эмиссии ΔE в 2,7 раза ($\Delta E=180\%$
при $\Delta t = 10$ °С), а повышение относительной влажности φ от
25 до 75 % - только в 1,8 раза ($\Delta E = 10\%$ при $\Delta t = 10$ °С).
Из влияния скорости воздухообмена на динамику выделения СФ
известно, что ускорение вентиляции в 2 раза вызывает умень-
шение эмиссии примерно в 2 раза [5]. Увеличение насыщенно-
сти камеры в 2,4 раза вызывает повышение эмиссии в 2 раза.

В СССР для определения санитарных свойств ДСП исполь-
зуется эмиссионный метод анализа [6] при следующих парамет-
рах:

- температура 20 и 40 °С,
- насыщенность камеры $0,4 \text{ м}^2/\text{м}^3$,
- воздухообмен $0,5 \text{ ч}^{-1}$.

Образец выдерживают 24 часа при вышеприведенных усло-
виях, после чего отбирают пробу, в которой концентрация СФ
определяется колориметрически в ацетилацетоне.

В литературе часто указывается на линейную зависимость
между результатами определения СФ разными методами [4, 7].
В настоящей работе изучена зависимость между содержанием СФ
в ДСП (перфораторный метод) с его эмиссией из ДСП при усло-
виях, установленных в СССР. Внимание было уделено точности
колориметрического определения формальдегида в ацетилацето-
новом реактиве.

Экспериментальная часть. В опытах использовали образцы
ДСП толщиной 16 мм, изготовленные на базе мочевино- или
фенолформальдегидных смол, а также неосмоленная древесная
стружка.

В качестве эмиссионной камеры применялся вакуумный тер-
мостат ВШ - 0,035 А, в котором циркуляция воздуха осущест-
влялась микрокомпрессором АЭН-2. Расход воздуха при этом
контролировался ротаметром. Так как воздух в лабораторных
условиях содержал $0,07-0,16 \text{ мг}/\text{м}^3$ формальдегида, его до
впуска в эмиссионную камеру барботировали через ацетилацето-
новый реактив. Для удаления остатков формальдегида эмис-

сионную камеру перед опытом вентилировали 2 ч со скоростью воздухообмена $1,5 \text{ ч}^{-1}$.

По методике [6] во избежание т.н. кромоного эффекта при эмиссии СФ предусмотрено покрытие кромок. Предварительными опытами установлено, что относительное снижение эмиссии при применении для покрытия силикатного клея составило примерно 1,9 раза, а при применении эпоксидного клея - 2,4 раза. Можно полагать, что последний на кромках ДСП образует практически непроницаемый для СФ слой и поэтому в настоящей работе применялся только эпоксидный клей.

Пробы воздуха отбирались со скоростью вентиляции эмиссионной камеры - $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Концентрацию формальдегида в ацетилацетоновом растворе определяли на приборе СПЕКОЛ, применяя предварительные калибровочные кривые. Содержание СФ по "перфораторному" определяли в тех же образцах ДСП сразу после проведения эмиссионного анализа.

Результаты измерений представлены в таблице I. Образец № I - натуральная, неосмоленная стружка.

Обсуждение результатов. Уровень эмиссии СФ из ДСП можно вычислить по формуле

$$E = \frac{k}{v \cdot \tau}, \quad (1)$$

где E - уровень эмиссии СФ, $\text{мг}/\text{м}^3$,

k - концентрация формальдегида в ацетилацетоновом растворе, мг ,

τ - время поглощения пробы, мин ,

v - скорость вентиляции (при данных опытах $v = \text{const} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{мин}$).

Из приведенных данных следует, что эмиссия СФ зависит от содержания формальдегида в ДСП. Найдена следующая математическая зависимость:

$$E = -1,653 \cdot 10^{-2} + 1,112 \cdot 10^{-2} C \text{ мг}/\text{м}^3 \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0,9993$, которая удовлетворительно описывает взаимосвязь между двумя методами определения СФ в ДСП. Теоретические значения эмиссии E_T также показаны в табл. I.

Свободный член уравнения (2), который образуется и при математической обработке аналитических данных [7], можно

Результаты анализа

Наименование параметра	Обозначение	Величина параметра в образцах								
		I	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание свободного формальдегида в ДСП, мг/100 г	С	2,95	3,47	4,82	12,33	19,72	29,11	38,3	44,11	72,14
Время поглощения каменного воздуха, мин		182	202	201	123	74	63	82	62	40
Количество формальдегида в пробе, мг 10 ⁻³	к	1,20	1,50	3,78	4,70	5,6	6,75	11,9	10,7	11,2
Ошибка колориметрического анализа мг 10 ⁻³	к	0,021	0,026	0,050	0,064	0,085	0,110	0,53	0,298	0,339
Эмиссия свободного формальдегида из ДСП, мг/м ³	Е	0,0183	0,0206	0,0522	0,1059	0,2105	0,2960	0,4009	0,4800	0,7901
Систематическая ошибка эксперимента 10 ⁻³ мг/м ³	Е _с	1,3	1,5	3,6	7,4	15,0	21,5	40,5	40,2	67,3
Эмиссия свободного формальдегида из ДСП по формуле (2), мг/м ³	Е _т	0,0163	0,0220	0,0371	0,1206	0,2027	0,3071	0,4093	0,4739	0,7855

объяснить неравновесным состоянием СФ в эмиссионной камере. Не исключена возможность, что эмиссия из ДСП при содержании СФ ниже 2-3 мг/100 г описывается какой-либо другой математической зависимостью.

Исходя из уравнения (1) для оценки систематической ошибки, зависящей от применяемой методики и аппаратуры, получаем:

$$\pm \Delta E_c = \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right| \Delta k + \left| \frac{\partial E}{\partial v} \right| \Delta v + \left| \frac{\partial E}{\partial \tau} \right| \Delta \tau \quad (3)$$

и далее:

$$\pm \Delta E_c = \frac{\Delta k}{v \cdot \tau} + \frac{k \Delta v}{v^2 \cdot \tau} + \frac{k \cdot \Delta \tau}{v \cdot \tau^2} \quad (4)$$

Точность определения отдельных величин при выполнении данной работы следующая:

Δk - ошибка колориметрического прибора, зависящая от количества формальдегида в пробе (значения Δk приведены в табл. I),

$\Delta v = 2 \cdot 10^{-5}$ м³/мин - точность показания ротаметра,

$\Delta \tau = 0,03$ мин - точность измерения продолжительности поглощения.

Учитывая, что скорость поглощения камерного воздуха, т.е. интенсивность вентилирования v является неизменной величиной, увеличение систематической ошибки ΔE_c зависит в основном от динамики изменения k и τ . Анализ ошибок показал, что влияние членов Δk и τ уравнения (4) практически одинаковое.

Методику [6] можно использовать для определения эмиссии СФ из ДСП на уровне не выше 0,05 мг/м³ с учетом того, что ошибка E_c не превышает установленную в СССР допустимую норму содержания формальдегида в атмосферном воздухе - 0,003 мг/м³ [8]. Можно заключить, что методика [6] подходит для определения эмиссии СФ из ДСП, имеющих минимальное содержание этого соединения, а не для ДСП, в которых содержание СФ выше 10 мг/100 г.

В ы в о д ы

I. Найдено, что в древесно-стружечных плитах между содержанием свободного формальдегида C (перфораторный метод) и эмиссией E существует линейная зависимость

$$E = -1,653 \cdot 10^{-2} + 1,112 \cdot 10^{-2} C.$$

2. Установлено, что методика эмиссионного анализа, которая базируется на колориметрическом определении концентрации формальдегида, преимущественно подходит для древесностружечных плит норматива Е1.

Л и т е р а т у р а

1. EN 120, Formaldehyde determination on particleboards - "perforation method", CEN, Aug. 1979.

2. Ш е д р о Д.А. О выделении формальдегида из древесностружечных плит. - Деревообрабатывающая промышленность, 1985, 6, с. 8-10.

3. E r n s t K. Die verschiedene Herstellverfahren für Spanplatten der Emissionklasse E1. - Holz als Roh- und Werkstoff, 1982, 40, S. 249-253.

4. M y e r s G.E., N a g a o k a M. Formaldehyde emission: methods of measurement and effects of several particleboard variables. - Wood Science, 1981, 13, N 3, p. 141-150.

5. M y e r s G.E., N a g a o k a M. Emission of formaldehyde by particleboard: effect of ventilation rate and loading air-contamination levels. - Forest Prod. J., 1981, 31, N 7, p. 39-44.

6. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов. М., 1980.

7. B a r g h o o r u A.W. Herstell- und anwendungstechnische Massnahmen im Zusammensetzung mit Formaldehyd bei Spanplatten. - Holz Zentralblatt, 1979, 108, S. 1565-1567.

8. П е р е г у б Е.А., Г о р е л и к Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. Л., Химия, 1981, с. 368.

Free Formaldehyde in Wood-Plastic Composites I

Dependence between the Content of Free and Emitted
Formaldehyde in Particleboards

Сообщение II

Abstract

Standard perforator method was employed for determination of the free formaldehyde content in particleboards. The emission test with colorimetric determination of the concentration of formaldehyde in solution was performed under the following conditions: ventilation rate 0.5 h^{-1} , temperature 20°C and chamber loading $0.4 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

A linear dependence between the free and emitted formaldehyde content has been found. A mathematical relationship between the two applied methods of formaldehyde determination is given with estimation of errors.

Положительным для вышеупомянутых технологических приемов является простота и эффективность при низких капиталовложениях. В то же время поверхностная обработка ДСП препятствует эмиссии СФ и не всегда может гарантировать уменьшение содержания СФ до допустимой нормы (по перфораторному методу). Дополнительной проблемой является выделение газового аммиака с поверхности ДСП, происходящее неуправляемо из-за разложения аммониевых солей.

Второй вариант рассматриваемого процесса заключается в обработке ДСП газовым аммиаком [7, 8]. Процесс обработки сравнительно легко управляется, например, концентрацией ре-

СВОБОДНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД В ДРЕВЕСНОПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сообщение II

Некоторые проблемы аммиачной обработки
древесно-стружечных плит

Древесно-стружечные плиты (ДСП) на базе мочевино-формальдегидных связующих часто содержат значительное количество свободного формальдегида (СФ), которое превышает допустимую для экспортной продукции норму. Среди многочисленных методов для уменьшения содержания СФ, и следовательно, его эмиссии из готовых ДСП, самым радикальным является химическое связывание этого соединения газовым аммиаком. Для этой цели применяется два варианта. Первый из них заключается в нанесении на поверхность ДСП растворов разных солей аммония, например, бикарбоната аммония [1, 2], карбоната аммония [2] или сульфата аммония [3]. Положительный эффект получен также при обработке клеевых древесных материалов сульфитом аммония, тиосульфатом аммония [4, 5] или подобными соединениями [7].

Положительным для вышеупомянутых технологических приемов является простота и эффективность при низких капиталовложениях. В то же время поверхностная обработка ДСП препятствует эмиссии СФ и не всегда может гарантировать уменьшение содержания СФ до допустимой нормы (по перфораторному методу). Дополнительной проблемой является выделение газового аммиака с поверхности ДСП, протекающее неуправляемо из-за разложения аммониевых солей.

Второй вариант рассматриваемого процесса заключается в обработке ДСП газовым аммиаком [7, 8]. Процесс обработки сравнительно легко управляется, например, концентрацией ре-

агента или временем газовой обработки и гарантирует химическое связывание СФ в уротропин по всему объему ДСП.

Определенные трудности при аммиачной обработке возникают из-за недостаточной скорости диффузии аммиака в клеточные стенки, где содержится СФ. Закономерности распределения СФ в клеточных стенках неизвестны, но можно полагать, что СФ в свежеизготовленных ДСП находится в более доступной форме для химической реакции с аммиаком.

Часть аммиака после газовой обработки остается в ДСП несвязанной и, выделяясь, может загрязнять воздух производственных помещений, а также иметь отрицательное влияние на качество отделочных покрытий.

Для снижения уровня эмиссии аммиака из ДСП предложена дополнительная обработка ДСП парами муравьиной кислоты [9]. Количественных данных об эффективности этого реагента при нейтрализации аммиака в ДСП не имеется.

В настоящей работе рассматриваются вопросы об эффективности аммиачной обработки ДСП после их длительного хранения и о возможности снижения эмиссии газового аммиака из ДСП после химического связывания СФ.

Экспериментальная часть. Для установления эффективности аммиачной обработки ДСП после их длительного хранения применялись образцы толщиной 16 мм, выдержанные в течение 25 месяцев после их изготовления. ($W = 6,9 \%$, содержание СФ по перфоратору $c = 49,0$ мг/100 г). Часть из них дополнительной обработке не подвергалась, вторая партия образцов проходила специальный цикл: сушку до $W = 0,22 \%$ ($c = 8,0$ мг/100 г), затем восстановление равновесной влаги в ДСП в течение одной недели ($W = 8,3 \%$, $c = 37,5 \frac{\text{мг}}{100 \text{ г}}$). Затем обе партии одновременно проходили аммиачную обработку в лабораторной камере. Удельная нагрузка камеры составляла 13 м² плиты на один м³ камеры. Цикл обработки при всех проведенных испытаниях имел два этапа - впуск аммиака в камеру в течение 20 мин и выдержку 20 мин. В ходе обработки проверялась концентрация реагента в камере непосредственно перед выключением подачи аммиака и перед окончанием цикла обработки. Концентрация аммиака поддерживалась во всех опытах одинаковой. Содержание СФ в ДСП после аммиач-

ной обработки составило от 5 до 9 мг формальдегида на 100 г сухой плиты при исходном содержании 40–60 мг/100 г.

После окончания цикла аммиачной обработки образцы вентилировались воздухом в течение 20 мин для удаления газового аммиака перед подачей паров муравьиной кислоты. Для обработки $2,65 \text{ м}^2$ плиты в камеру помещались открытые сосуды с водным раствором муравьиной кислоты (объем кислоты 50 мл, площадь испарения $0,04 \text{ м}^2$). Продолжительность цикла обработки составляла 20 мин при температуре 25°C . Средний расход муравьиной кислоты составляет 120 г на 1 м^3 ДСП.

Эффективность кислотной обработки проверялась по показателю эмиссии аммиака из ДСП при помощи лабораторной установки. Испытуемый образец плиты помещали в герметичную камеру, где согласно утвержденной методике [10] была обеспечена постоянная циркуляция воздуха со скоростью $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Для очистки подаваемого воздуха использовался абсорбер с водой. После 24-часовой вентиляции в камере образуется равновесное состояние концентрации выделяющегося из образца ДСП аммиака. Концентрация аммиака, являющаяся показателем эмиссии, измерялась абсорбированием 0,1-н раствором соляной кислоты с последующим титрованием.

Обсуждение результатов. При определении эффективности аммиачной обработки для ДСП после длительного хранения оказалось, что в первой партии образцов содержание СФ по перфоратору снизилось на 89,4 %, а во второй партии образцов – на 96,5 %. При этом содержание СФ в обеих партиях образцов соответствует нормативу Е1.

Можно заключить, что СФ со временем действительно в определенной степени проникает в глубину клеточной стенки древесины, но остается довольно доступным для прохождения химической реакции с аммиаком.

Проведенными опытами установлен показатель эмиссии аммиака после камерной обработки (см. табл. I), а также динамика уменьшения эмиссии по времени

На рис. I кривая I характеризует изменение эмиссии аммиака из ДСП без обработки муравьиной кислотой. Видно, что первоначальный показатель эмиссии 131 мг NH_3 на 1 м^3

воздуха многократно превышает предельно допустимую концентрацию аммиака в рабочей зоне по ГОСТ 12.1.005-76. Эмиссия аммиака уменьшается более интенсивно в течение первых 24 часов, и достигает величины ниже $0,1 \text{ мг/м}^3$ после трех-четырех суток выдерживания в вентилируемой камере.

Т а б л и ц а I

Эмиссия аммиака из ДСП

№ п/п	Концентрация NH_3 при аммиачной обработке, мг/литр	Показатель эмиссии, мг/м^3				Концентрация муравьиной кислоты, масс. %
		Выдержка образца ДСП в эмиссионной камере, сутки				
		I	2	3	4	
I	82,2	131,4	28,8	7,25	0,1	-
2	113,9	18,0	6,98	3,56	0,1	50
3	97,16	7,71	0,1			98

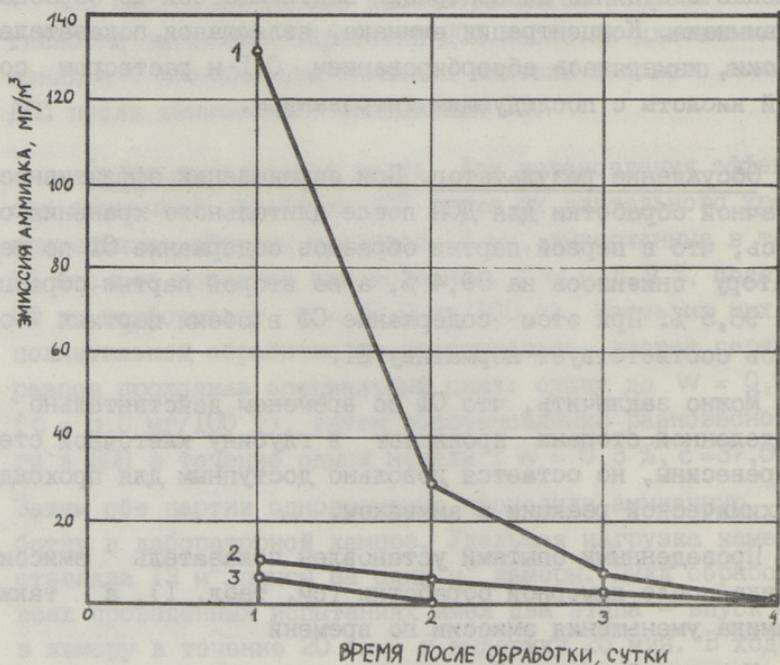


Рис. 1. Эмиссия аммиака из ДСП после аммиачной обработки
 1 - без обработки муравьиной кислотой
 2 - обработка 50 % муравьиной кислотой
 3 - обработка 98 % муравьиной кислотой

Кривые 2 и 3 характеризуют эмиссию аммиака после обработки образцов ДСП 50 и 98%-ной муравьиной кислотой. Видно, что концентрация кислоты незначительно влияет на эффективность обработки.

В ы в о д ы

1. Путем аммиачной обработки можно довести содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах после их длительного хранения в соответствии с нормативом ЕІ.

2. Уменьшение эмиссии аммиака из древесно-стружечных плит может быть достигнуто путем продолжительного вентилирования воздухом или обработкой плит парами муравьиной кислоты.

3. Удельный расход муравьиной кислоты составляет 120 граммов на 2 м³ плиты. Обработка муравьиной кислотой не влияет на содержание свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах.

Л и т е р а т у р а

1. Cannon D.Y., Wolfe N.G. Treatment of formaldehyde laden wood panels to reduce excess formaldehyde. U.S. Patent N 4376807, 1983.

2. Yamakishi B. Formaldehyde removers for wood products. Japan Patent N 82-103645, 1982.

3. Goto T. Formaldehyde removal from wood products. Japan Patent N 76-05027, 1976.

4. Minemura N., Hirata S., Takahashi H. Effects of chemicals on free formaldehyde emission. - C.A., 1975, 83, 30193 w.

5. Minemura N., Imura S., Hirata S. Reduction of formaldehyde liberation from plywoods. - C.A., 1977, 86, 92155 f.

6. Imura S., Minemura N. Prevention of formaldehyde liberation from plywood and particleboard by secondary treatment. - C.A., 1978, 88, 39168 c.

7. Verkor N.V. Particle or fiber board with reduced formaldehyde content. Belg. Patent N 863579, 1978.

8. Eida i Co., Ltd. Nonodororous particleboard manufacture. Japan Patent N 83-58547, 1983.

9. Новый подход к проблеме удаления свободного формальдегида из древесно-стружечных плит. - Р.Ж. Химия, 1980, I7T229.

10. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов. 1980, Москва.

A. Sillajõe
T. Kaps
T. Vares

Free Formaldehyde in Wood-Plastic Composites II

Some Aspects of Ammonia Treatment of Particleboards

Abstract

Reduction of free formaldehyde content in particleboards has been achieved with gaseous ammonia treatment. The formaldehyde emission class E1 can be reached in this manner even after ageing particleboards for 2 years.

The ammonia emission from particleboards after ammonia treatment can be decreased with 3-4-day ventilation, or by treatment with formic acid vapours.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1.	П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёзель. Сокоонденсация оксиметилфенолов и резорцинов в присутствии щелочного катализатора.....	3
2.	Х.В. Липпмаа, А.В. Самосон. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение XII. ЯМР ^{13}C отвержденных резорцин- и 5-метилрезорцинформальдегидных смол.....	13
3.	П.Г. Кристьянсон, А.О. Суурпере, З.В. Арро. Реакция амидометилирования. Сообщение XX. Реакция оксиметилфенолов с N-оксиметилкапролактамом или капролактамом.....	27
4.	К.Ю. Сиймер, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение XXI. Исследование реакции лактамов с гексаметилентетрамином.....	39
5.	Ю.-А.А. Старкопф, Х.А. Йокк, А.Ф. Кёзель. О скорости отверждения разных резорциновых клеев	47
6.	В.Р. Кадарпик, К.Ю. Сиймер. Экстрактивные вещества коры сосны и ели	59
7.	М.А. Рийстоп. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XII. Сопротивление истиранию натуральной и модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины.	69
8.	Э.Х. Лийв, М.А. Рийстоп. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XIII. Вязкоупругие свойства и сопротивление истиранию модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины	79
9.	Т.К. Варес, Т.К. Капс. Свободный формальдегид в древеснополимерных композиционных материалах. Сообщение I. Взаимосвязь между содержанием свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах и его эмиссией.....	89
10.	А.В. Силлайыз, Т.К. Капс, Т.К. Варес. Свободный формальдегид в древеснополимерных композиционных материалах. Сообщение II. Некоторые проблемы аммиачной обработки древесно-стружечных плит.....	97

Цена 85 коп.