86

ISSN 0136-3549
0320-3468

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

586

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TPI
'84

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

586

TPI '84

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 668.395.6:678.632'32'21

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

Сборник статей VII

Таллин -1984

АН ЭССР
Научная библиотека
TALLINN
Таллинский политехнический ЭНЭУ ТА

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 586

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ
Сборник статей УП

На русском языке.
Отв. ред. А. Вийкна.
Техн. ред. М. Тамме.
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 01.06.84.
Подписано к печати 20.11.84.
МВ-08158.
Формат 60x84/16.
Печ. л. 6,25 + 0,5.
Уч.-изд. л. 4,8.
Тираж 300.
Зак. № 581.
Цена 70 коп.
Таллинский политехнический институт 200026.
Таллин, Эхитаяте тее, 5.
Ротапринт ТПИ, 200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9.

© Таллинский политехнический институт, 1984

№ 586

TALLINNA POLUTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 547.466.3:547.281.1:547.56

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ.
Сообщение XУШ.
Исследование реакции фенолов с N-оксиметилкапролактамом в присутствии уксусной кислоты

При исследовании реакции амидов с альдегидами в большинстве случаев ограничиваются констатированием образования двух типов соединений - оксиметильных и метиленовых производных. Только в некоторых случаях указано на образование диметиленэфирных производных, например, в присутствии щавелевой кислоты из N-метил-N-оксиметилформамида [1] и в присутствии п-толуолсульфоновой кислоты из N-оксиметилакриламида [2] или N-оксиметилфенилтиоамидов [3]. Несимметричное диметиленэфирное производное получено при реакции N-оксиметилакриламида и N-оксиметилпропанамида [4]. Из продукта нагревания N-оксиметилкапролактама выделен в чистом виде N,N′-диметиленовый эфир капролактама и его структура однозначно доказана спектром ЯМР ^{13}C [5].

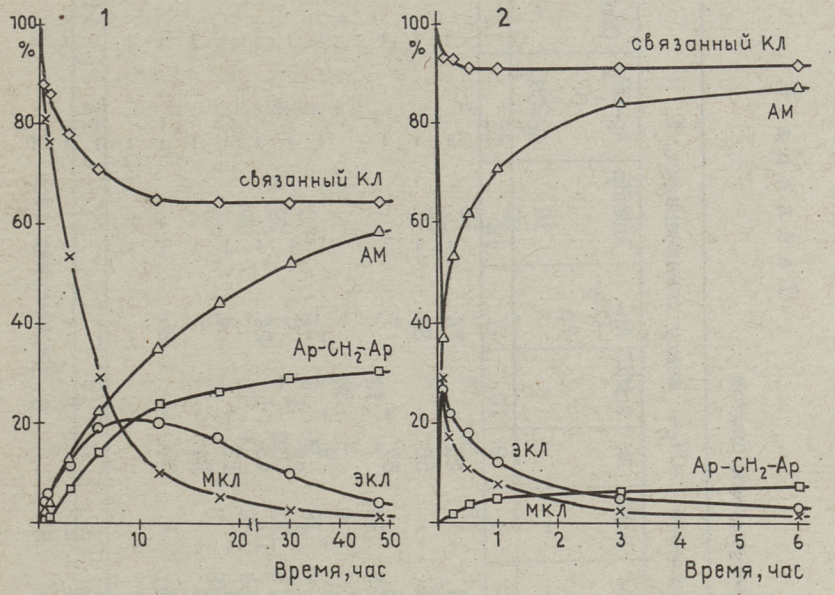
В нашем предыдущем сообщении [6] показано, что при реакции капролактама с формальдегидом и амидометилировании фенолов, в присутствии HCl при образовании N,N′-метиленди-капролактама или несимметричных метиленовых производных промежуточным соединением является диметиленовый эфир капролактама.

Представляет интерес исследование механизма вышеназванных реакций в присутствии органической кислоты. В данном сообщении приводятся результаты исследования реакции фенолов (резорцин, п-крезол) с N-оксиметилкапролактамом в присутствии уксусной кислоты. Особое внимание уделяется выяснению роли диметиленового эфира капролактама в реакциях.

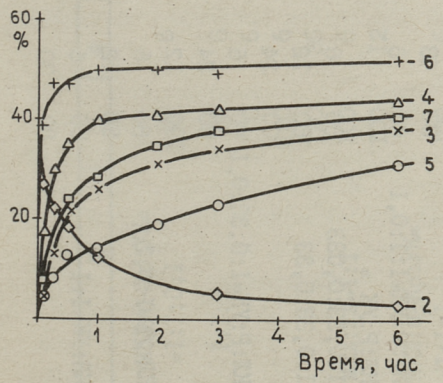
Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли N-оксиметилкапролактам (МКЛ), полученный в среде кипящего бензола из ε-капролактама и формалина и перекристаллизованный из этилового эфира (молекулярная масса 144, содержание азота 9,80 % и связанного формальдегида 6,87 мгэкв/г, температура плавления 67,3°), высушенный в вакууме резорцин (Р) с температурой плавления 110,8 °С, очищенный по известной методике п-крезол (п-Кр) с температурой плавления 34,5 °С, диоксиметил-п-крезол (ДМ-п-Кр), полученный из п-Кр и формалина в присутствии едкого натра и перекристаллизованный из этилацетата (температура плавления 131 °С, содержание гидроксильных групп 17,5 мгэкв/г), ледяная уксусная кислота (УК) марки х.ч. и уксусный ангидрид (УА) марки ч.д.а.

Опыты проводили в смеси исходных компонентов в условиях, приведенных в таблице 1. Состав реакционных смесей в ходе реакции определяли спектроскопией ЯМР ^{1}H (спектрометр TESLA BS-567 100 MHz). Характерные химические сдвиги протонов метиленовых групп в различных соединениях определяли в растворе пиридина от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана. Содержание метиленовых групп в различном окружении было рассчитано из интегралов соответствующих сигналов, принимая за основу (кроме опыта 10) общую интенсивность сигнала протонов от метиленовых групп ($\underline{CH_2}$-N-R) связанного КЛ (3,11-3,71 м.д. в зависимости от соединения), так как во всех опытах происходит в определенной степени разложение МКЛ или других соединений с образованием формальдегида и свободного КЛ (вышепоказанный сигнал при 2,91-3,11 м.д.). В таблице 1 приведен состав реакционных смесей после 6 часов и по окончанию опытов. Для некоторых опытов изменение состава реакционных смесей в ходе реакций представлено в виде графиков. Приведены некоторые типичные спектры ЯМР ^{1}H.

Обсуждение результатов. Результаты исследования реакции МКЛ и Р в условиях, в которых основными продуктами являются несимметричные метиленовые производные амидометилирования (без катализатора - опыт 1 и фиг. 1, в присутствии УК - опыт 2 и фиг. 2 или HCl [6]) показывают, что во всех случаях промежуточным продуктом является ЭКЛ. Отсюда также видно, что кислотный катализатор ускоряет образование ЭКЛ



Фиг. 1 и 2. Изменение состава реакционных смесей:
1 – МКЛ : Р = 1 : 1
2 – МКЛ : Р : УК = 1 : 1 : 0,1



Фиг. 3. Изменение содержания ЭКЛ в реакционных смесях:
2 – МКЛ : Р : УК = = 1 : 1 : 0,1
3 – МКЛ : Р : УК = = 1 : 0,33 : 0,033
4 – МКЛ : Р : УК = = 1 : 0,33 : 0,1
5 – МКЛ : УК = 1 : 0,1
6 – МКЛ : УК = 1 : 1
7 – МКЛ : п-Кр : УК = = 1 : 1 : 0,1

Таблица I

Условия проведения и результаты опытов

№ опыта	Исходные компоненты и их соотношения в молях	Температура, °С	Время в часах	Связанный КЛ, %	Распределение $-CH_2-$ между соединениями, %								
					МКЛ	ЭКЛ	МДКЛ	АМ	АцМКЛ	Ар–CH_2–Ар	АцМпКр	Ар–CH_2–O–Ар–CH_2	ОМпКр
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4
I.	МКЛ:Р=I:I	80	6	7I	29	I9	–	23	–	I4	–	–	–
		80	48	64	I	4	–	58	–	30	–	–	–
2.	МКЛ:Р:УК=I:I:0,I	80	6	9I	I	3	–	87	–	7	–	–	–
3.	МКЛ:Р:УК =												
	=I:0,33:0,033	80	6	82	35	38	–	9	–	–	–	–	–
	I:0,33:0,33	80	I2	79	I5	37	2	22	I	8	–	–	–
		I00	24	74	3	7	I0	43	I	24	–	–	–
4.	МКЛ:Р:УК=I:0,33:0,I	80	6	84	28	44	–	I2	–	2	–	–	–
		80	24	80	I9	45	–	I4	–	5	–	–	–
		I00	I2	7I	I0	8	7	39	–	25	–	–	–
5.	МКЛ:УК=I:0,I	80	6	84	54	30	–	–	–	–	–	–	–
		80	I2	82	44	38	–	–	–	–	–	–	–
6.	МКЛ:УК=I:I	80	6	85	I9	52	2	–	9	–	–	–	–
		80	30	83	I4	53	5	–	6	–	–	–	–

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4
7.	МКЛ:п-Кр:УК= =I:I:0,I	80	6	79	38	4I	-	-	-	-	-	-	
	I:I:I	80	6	80	I6	42	3	5	II	-	20	-	
		I00	6	79	8	29	8	I6	I0	-	25	-	
		I20	6	74	3	I3	I3	28	4	I	26	2	-
		I20	36	80	I	4	I8	38	I	8	I0	2	-
8.	МКЛ:УА=I:I	I00	6	84	6	34	8	-	28	-	-	-	-
		I00	I2	84	II	32	I4	-	I3	-	-	-	-
9.	МКЛ:п-Кр:УК= =I:I:I	I00	6	78	I2	3I	6	I4	9	-	23	-	-
		I00	60	65	3	8	I2	28	2	-	I3	2	-
I0.	ДМ-п-Кр:УК=I:2	I00	6	-	-	-	-	-	-	-	25	57	I8
		I00	I2	-	-	-	-	-	-	-	I8	75	6

и последующую его реакцию с Р. Относительная скорость обеих реакций при изменяющемся составе реакционных смесей определяет ход образования и дальнейшего исчезновения ЭКЛ в конкретных условиях.

На фиг. 3 показана скорость образования ЭКЛ в зависимости от состава реакционной смеси. Видно, что кроме влияния количества УК (опыты 5 и 6) скорость образования ЭКЛ зависит от многих факторов. Несмотря на то, что избыток МКЛ в опытах 3 и 4 не благоприятствует получению продуктов амидометилирования (АМ), их частичное образование и кислотность Р ускоряют образование ЭКЛ. Аналогично влияет и кислотность п-Кр в опыте 7, где по сравнению с опытами 3 и 4 вообще не образуется продукта АМ, хотя применено трехкратное количество фенольного компонента. В условиях опыта 2 быстрое образование ЭКЛ, исходя из названных причин, сопровождается интенсивной его реакцией с Р.

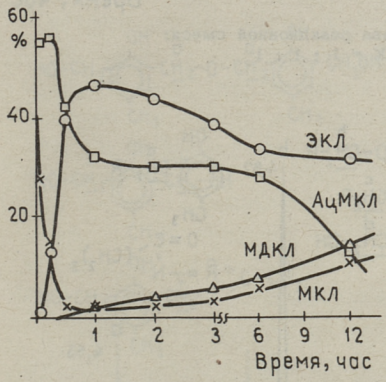
Результаты опытов 3 и 4 также показывают, что повышение температуры реакции или количества УК приводит к значительному увеличению количества продукта АМ, но сопровождается нежелательными реакциями гомополиконденсации Р и образования МДКЛ. Отсюда следует, что самые благоприятные условия для синтеза продуктов АМ достигаются при применении HCI в качестве катализатора [6]. При этом сильно повышается кратность замещения в резорцинах, полностью исключается реакция гомополиконденсации резорцинов и только при больших количествах МКЛ (3 моля) образуется небольшое количество МДКЛ.

Сравнение результатов опытов 5 и 6 показывает,что увеличение количества УК в реакционной смеси влияет не только на скорость образования ЭКЛ, но появляется новый продукт реакции, видимо, ацетилирования МКЛ. Для более подробного исследования был определен ход реакции смеси уксусного ангидрида (УА) и МКЛ (опыт 8, фиг. 4) Из фигуры видно, что самой быстрой реакцией является ацетилирование МКЛ с получением N-(ацетоксиметил)-капролактама (АцМКЛ), типичный сигнал протонов метиленовой группы которого находится при 5,44 м.д. (см. фиг. 5).

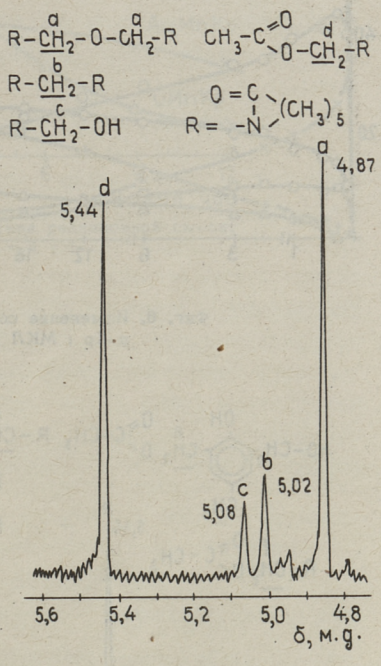
Однако образуется также ЭКЛ, приводящий к гидролизу АцМКЛ и равновесие сдвигается в сторону ЭКЛ, как более ста-

бильной форме связывания МКЛ. Повышенная температура и кислотность реакционной смеси (ср. с опытом 5) способствуют дальнейшему образованию МДКЛ, а также появлению снова МКЛ в смеси, скорость образования которого превышает скорость его превращения в ЭКЛ.

Ход реакции МКЛ и п-Кр в присутствии HCl [6, 7] и УК (опыт 9 и фиг. 6) различен. В первом случае 87 % метиленовых групп связывается в продукт АМ и в качестве побочного продукта образуется только МДКЛ.

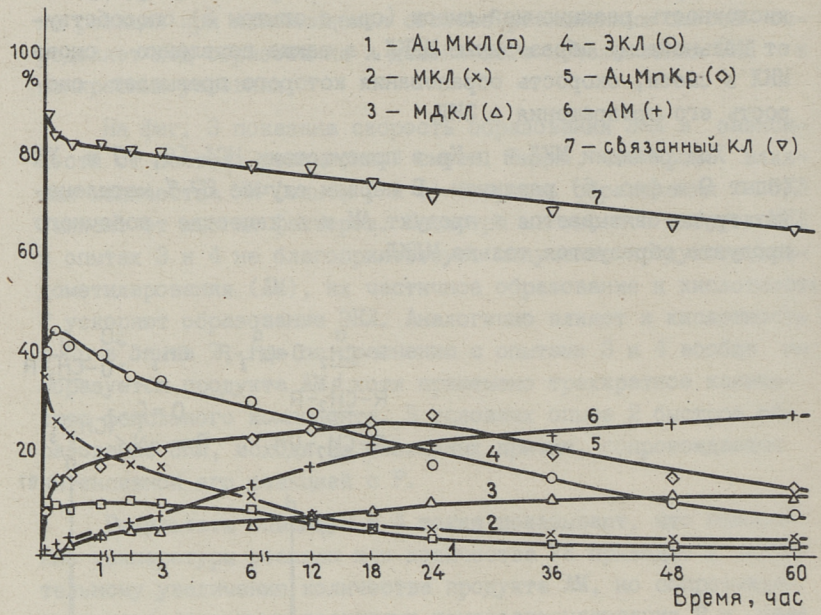


Фиг. 4. Изменение состава реакционной смеси:
МКЛ : УА = 1 : 1

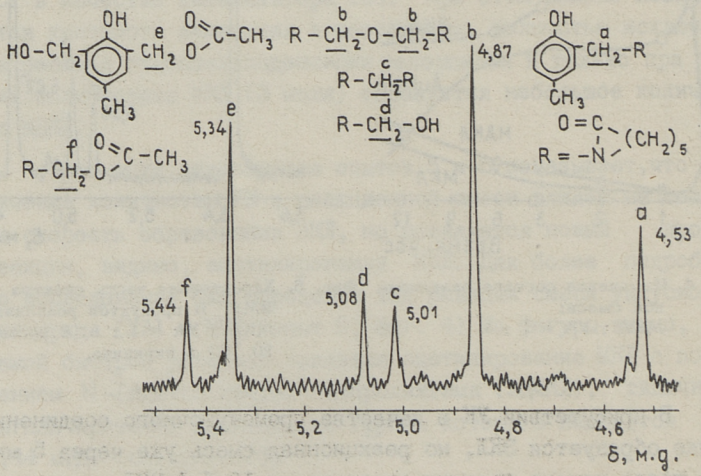


Фиг. 5. Характерная часть спектра ЯМР ^{1}H продуктов реакции:
МКЛ : УА = 1 : 1 (6 часов, 80 °С) в пиридине.

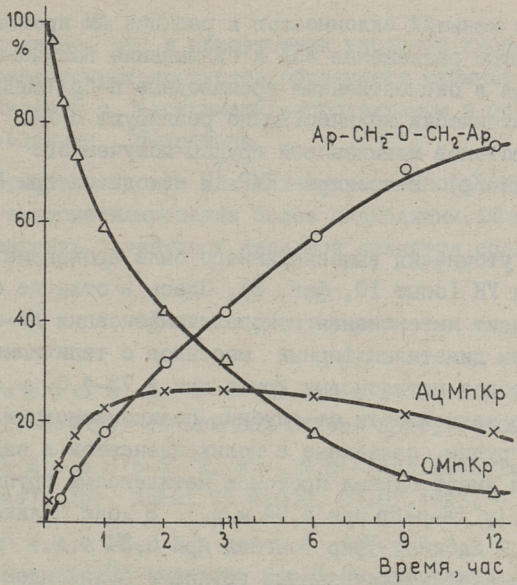
В присутствии УК в качестве промежуточного соединения также образуется ЭКЛ, но реакционная смесь уже через 5 минут после начала реакции содержит до 10 % АцМКЛ, количество которого не меняется в течение первых 6 часов реакции.



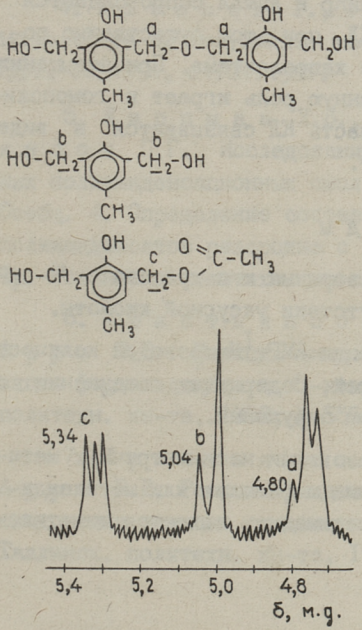
Фиг. 6. Изменение состава реакционной смеси:
п-Кр : МКЛ : УК = 1 : 1 : 1



Фиг. 7. Характерная часть спектра ЯМР ^{1}Н продуктов реакции:
п-Кр : МКЛ : УК = 1 : 1 : 1 (12 часов, 100 °С) в пиридине.



Фиг. 8. Изменение состава реакционной смеси: ДМ-п-Кр : УК = 1 : 1



Фиг. 9. Характерная часть спектра ЯМР ^{1}H продуктов реакции: ДМ-п-Кр : УК = 1 : 1 (3 часа, 80 °C) в пиридине.

В связи с меньшей склонностью к реакции АМ происходит в большей мере разложение МКЛ и связывание полученного формальдегида в оксиметильные производные п-Кр (ОМпКр). которые практически количественно реагируют с УК. Типичный сигнал протонов метиленовой группы полученного сложного эфира (АцМпКр) в спектре ЯМР ^{1}H находится при 5,34 м.д. (см. фиг. 7).

Для уточнения вышесказанного была проведена реакция ДМ-п-Кр и УК (опыт I0, фиг. 8). Здесь в отличие от опыта 9 происходит интенсивная гомополиконденсация ДМ-п-Кр с образованием диметиленэфирных мостиков с типичными сигналами протонов метиленовых групп при 4,73-4,80 м.д. (см. фиг. 9) в зависимости от глубины поликонденсации. Оксиметильные группы, связанные с поликонденсатом в виде концевых групп имеют сигнал протонов метиленовых групп при 4,99 м.д. (у ДМ-п-Кр при 5,04 м.д.). В ходе поликонденсации мономерный сложный эфир (сигнал при 5,34 м.д.) заменяется концевыми ацетоксиметильными группами поликонденсата (сигнал при 5,3I-5,29 м.д.). В опыте 9 присутствие МКЛ препятствует гомополиконденсации п-Кр и при углублении реакции уменьшение содержания ЭКЛ, АцМпКр и АцМКЛ сопровождается образованием продукта АМ и МДКЛ, при этом существенно повышается содержание свободного капролактама. При повышении температуры (опыт 7) определенную роль играет и гомополиконденсация п-Кр и, видимо, часть КЛ связывается в виде концевых групп в поликонденсат.

Выводы

I. Исследована реакция резорцина и п-крезола с N-оксиметилкапролактамом в присутствии уксусной кислоты.

2. Посредством спектроскопии ЯМР ^{1}H проведен количественный анализ реакционных смесей, содержащих соединения с метиленовой группой в различном окружении.

3. Показано, что при образовании несимметричных метиленовых производных капролактама и фенолов или метиленди-капролактама промежуточным соединением является диметиленовый эфир капролактама.

4. Показано, что в присутствии уксусной кислоты в качестве промежуточных продуктов образуются сложные эфиры уксусной кислоты с N-оксиметилкапролактамом и оксиметильными производными п-крезола.

5. Установлено, что для целенаправленного получения продуктов амидометилирования более подходящим катализатором по сравнению с уксусной кислотой является соляная кислота.

Литература

1. Fuerst E., Hoffmann H. Bis-(N-methyl, N-formylaminomethyl)-äther. BRD Offen. 2327574, 02.01.1975.

2. Yamamoto K. a.o. N,N'-oxydimethylenebis (acrylamides). Jpn. Kokai 75 82008, 03.07.1975.

3. Böhme H., Ahrens K.H., Hotzel H.H. Eigenschaften und Umsetzungen von N-(α-Hydroxyalkyl)-thiocarbonsäureamiden. - Arch. Pharmaz., 1974, 307, 10, S. 748-755.

4. Flesher P., Johnson J.M. Sulfonated derivatives of acrylamide and their preparation. UK Pat. Appl. 2051791, 21.01.1981.

5. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщ. 4. Определение состава хроматографических фракций поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапролактамом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 73-91.

6. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Арро З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 17. Реакция формальдегида с Є-капролактамом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 13-22.

7. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Арро З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 15. Исследование реакции амидометилирования п-крезола. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 29-37.

P. Christjanson
A. Suurpere
Z. Arro

Amidomethylation Reaction XVIII

Reaction of Phenols with N-Hydroxymethyl-caprolactam in the Presence of Acetic Acid

Summary

Reaction of resorcinol and p-cresol with N-hydroxy-methylcaprolactam in the presence of acetic acid has been studied. It is shown that the formation of unsymmetrical methylene-bridged derivatives of caprolactam and phenols, as well as the formation of methylenedicaprolactam proceeds over the intermediate dimethylene ether of caprolactam. Also acetic esters of N-hydroxymethylcaprolactam and of hydroxy-methyl-p-cresols are found among the intermediate compounds.

Hydrochloric acid proves to be the better catalyst for the synthesis of amidomethylation products than acetic acid.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 678.632'523'21:543.422.23

Х.В. Липпмаа, Т.К. Вялимяэ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение X

ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ резорцин-5-метилрезорцин-формальдегидных смол

Сланцевые водорастворимые двухатомные фенолы, особенно фракция 270-290 °С "Алкирез", используются в качестве сырья при производстве ряда формальдегидных клеевых смол. Особенностью сланцевых фенолов является высокое содержание 5-замещенных алкилрезорцинов, содержание которых в "Алкирезе" составляет от 50 до 60 % [I]. Преобладающий компонент - 5-метилрезорцин - отличается высокой реакционной способностью в реакции с формальдегидом, константа скорости реакции при 60 °С, к = 7I $час^{-I}$. Резорцин реагирует намного медленнее, к = 0,68 $час^{-I}$ [2]. Большая разница в скоростях реакции поликонденсации различных компонентов "Алкиреза" вызвала необходимость применения различных замедлителей реакции при технологическом синтезе клеевых смол. Более распространенными добавками являются различные растворители и соединения, образующие водородные связи с гидроксильными группами производных резорцина (ацетон, капролактам) или растворители, связывающие оксиметильные группы полиоксиметиленгликолей в полуацетали (метиловый и этиловый спирт, этиленгликоль), которые более медленно разлагаются с образованием переходного состояния. Эти добавки влияют на кинетику реакции поликонденсации. Представляет интерес вопрос влияния этих добавок на химическую структуру образующихся олигомеров, на молекулярно-массовое распределение в смоле и, особенно, на степень реагирования различающихся по реакционным способностям производных резорцина. С этой целью изучена химическая структура смол из эквимолярной смеси резорцина и 5-метил-

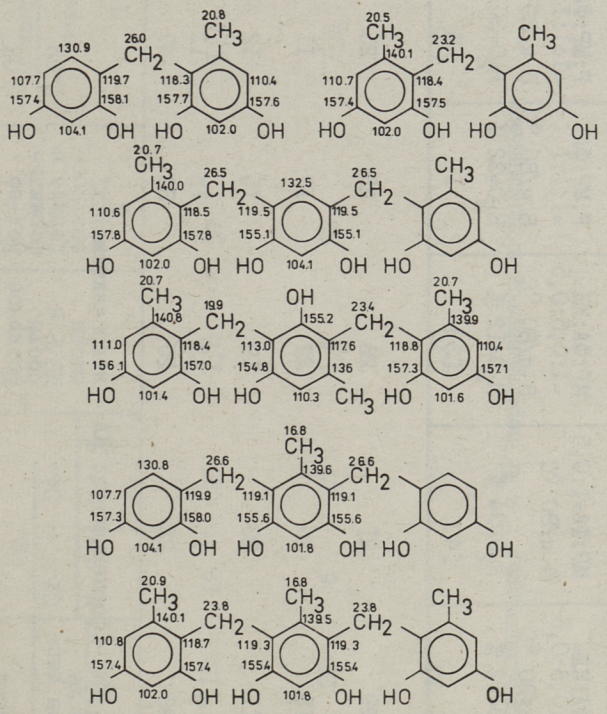
резорцина с формальдегидом в растворе воды, в присутствии капролактама и в растворе этиленгликоля.

Экспериментальная часть. Резорцин-5-метилрезорцин-формальдегидные смолы с молярными соотношениями реагентов I:I:I синтезированы при 80 °С в течение 8 часов в растворе воды I (32 % от исходной смеси), в присутствии этиленгликоля II (I8 %, вода формалина I3 %) и в присутствии одного моля капролактама III (воды 30 %). Формалин(37 %) приготовлен из параформа. Смолы I и III подвергались препаративному хроматографированию по методике, описанной в [3]. Спектры ЯМР ^{13}C освобожденных от элюента хроматографических фракций сняты в I0-20 % растворах в пиридине на частоте 50,3I МГц на спектрометре со сверхпроводящим соленоидом Брукер СХР-200 с длительным накоплением сигнала при 40 °С (2000-30000 накоплений по 2с.). Спектры ЯМР ^{13}C суммарных поликонденсатов сняты в 5-I0 % растворах в метаноле при I25,760 МГц (магнитное поле II,7 Т) на спектрометре со сверхпроводящим соленоидом Брукер АМ-500 с длительным накоплением сигнала при комнатной температуре (4000-8000 накоплений по 5 с.). Химические сдвиги углерода-I3 измерены от внутреннего ТМС.

Результаты и обсуждение. Молекулярно-массовое распределение смол I и III по хроматограммам представлено в табл. I. Для сравнения приведены данные хроматографирования аналогичных смол, синтезированных из резорцина и 5-метилрезорцина отдельно. Сравнительный анализ смол из резорцина и 5-метилрезорцина проведен в [4]. Сравнение смол из отдельных двухатомных фенолов со смолами из смеси этих фенолов показывает, что склонность 5-метилрезорцина к образованию относительно большего количества низкомолекулярных олигомеров, чем резорцин (как в присутствии капролактама, так и без него), четко не проявляется в сополиконденсационных смолах. По молекулярно-массовому распределению сополиконденсаты близки к смолам из резорцина. Это явление неожиданно, так как в условиях недостатка формальдегида более активный 5-метилрезорцин преобладает в олигомерах.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C хроматографических фракций резорцин-5-метилрезорцин-формальдегидной смолы I показывает равномерное распределение соолигомеров по фракциям,

в каждой из которых около 50 % от всех мостиковых метиленовых групп принадлежит соолигомерам.



Фиг. 1. Основные типы олигомеров, определенных из спектров ЯМР ^{13}C хроматографических фракций.

Из-за малой разницы между временами удерживания резорцина и 5-метилрезорцина на сефадексе они не разделяются на отдельные фракции, а 5-метилрезорцин концентрируется в начальной части фракции свободных фенолов. В случае фракций олигомеров соединения с концевыми 5-метилрезорциновыми кольцами вытесняются из колонки в первую очередь и содержание резорцина увеличивается к концу фракций, включающих соединения с концевыми резорциновыми кольцами. Во всех фракциях резорцин является преимущественной концевой группой, что указывает на меньшую активность резорцина к двухкратному замещению по сравнению с 5-метилрезорцином. Замещенное в положении 2 кольцо 5-метилрезорцина находится

Таблица I

Молекулярно-массовое распределение смол

Тип соединения	Р:ФА=I:0,5 8 ч/80 °С H_2O=36 % [4]	Р:ФА:КЛ= =I:0,5:0,5 8 ч/80 °С H_2O=I2 %	МР:ФА=I:0,5 8 ч/80 °С H_2O=34 % [4]	МР:ФА:КЛ= =I:0,5:0,5 8 ч/80 °С H_2O=I2 % [3]	Р:МР:ФА= =I:I:I 8 ч/80 °С H_2O=32 % I	Р:МР:ФА:КЛ= =I:I:I:I 8 ч/80 °С H_2O=30 % II
Непрореагировавший фенол	32	29	2I	26	23	25
Димерные олигомеры	I5	I5	25	22	I7	II
Тримерные олигомеры	I2	II	20	I9	I5	I2
Тетрамерные олигомеры	I3	9	II	I3	I5	I2
Высшие олигомеры	28	36	23	20	30	40

Р - резорцин, МР - 5-метилрезорцин, ФА - формальдегид, КЛ - капролактам.

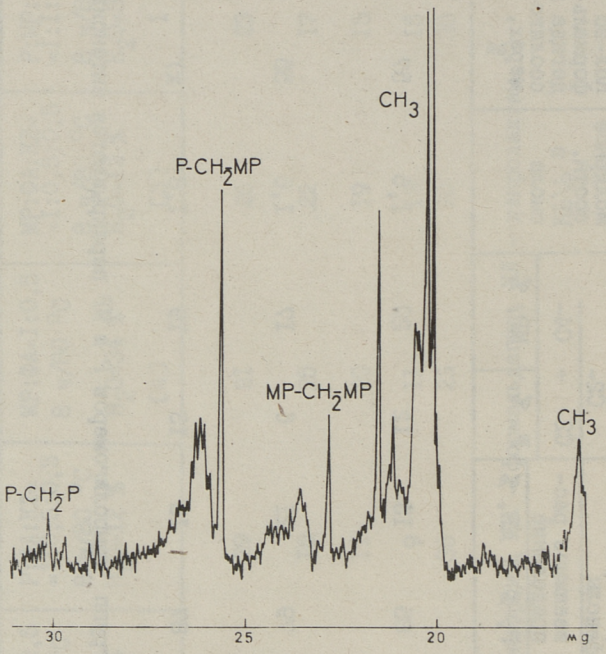
Таблица 2

Характеристика сополиконденсатов

Смола	Непрореагировавшие фенолы: суммарно, %	взаимное распределение: Р, %	взаимное распределение: МР, %	.С2- (С2- + С4-): Р, %	.С2- (С2- + С4-): МР, %	Молярное соотн. МР/Р в смоле	Кол-во формальдегида в соолигомерах, %	$\frac{С-ОН_{концев.}}{С-ОН_{серед.}}$
Резорцин-5-метилрезорцинформальдегидная I:I:I I	23	85	I5	I2	20	I,6	57	I,7
Резорцин-5-метилрезорцинформальдегидная I:I:I в этиленгликоле II	25	79	2I	6	I7	I,6	55	I,5
Резорцин-5-метилрезорцинформальдегидная с капролактамом I:I:I:I III	25	87	I3	I3	I9	I,8	x)	I,6

x) Сигналы углерода -I3 $-CH_2-$групп гомоолигомеров Р и МР перекрываются интенсивными сигналами капролактама.

преимущественно в середине олигомера. Низкая активность реагирования положения 2 в кольце двухатомного фенола способствует образованию в основном неразветвленных цепных олигомеров. Содержание трехкратно 2,4,6-замещенных колец по интенсивностям сигналов гидроксилзамещенных углеродов не превышает 6 % в примененных условиях. Примеры определенных из спектров ЯМР ^{13}C структур приведены на фигуре I.



Фиг. 2. ^{13}C ЯМР спектр алифатической части суммарного поликонденсата, содержащего этиленгликоль (раствор в метаноле).

На фигуре 2 приводится в качестве примера спектр углерода-I3 алифатической части сополиконденсата, содержащего этиленгликоль. По анализу спектров ЯМР ^{13}C суммарных сополиконденсатов I–III (табл. 2) можно заключить, что все они весьма сходны между собой по всем приведенным показателям. Видно, что капролактам и этиленгликоль не имеют существенного направляющего и выравнивающего влияния на реакционные способности отдельных фенолов в реакции их поликонденсации с формальдегидом. Настоящий эффект выравнивания различающихся реакционных способностей двухатомных фенолов дости-

гается преимущественно реагентами, содержащими химически связанный в оксиметильные группы формальдегид, такими, как N-оксиметилкапролактам [3] или оксиметилфенолы. В этих случаях скорость поликонденсации зависит в основном от активности оксиметильных производных при возникновении реагирующего промежуточного состояния.

Около 50 % исходного формальдегида связано в соолигомерах. Содержание соолигомеров определено по интенсивностям сигналов углерода-13 соответствующих метиленовых групп при 25-27 м.д. (фиг. 2). Метилены гомоолигомеров 5-метилрезорцина составляют в среднем 35 % (4,4'- и 2,4'- метиленовые группы), если не образовались 2,4'-соолигомеры из 5-метилрезорцина и резорцина, рассчитанный химический сдвиг метиленового мостика которых ожидается при 23-24 м.д., где он совпадает с сигналом 4,4'- гомоолигомеров 5-метилрезорцина. Присутствие этого типа соолигомера в заметных количествах мало вероятно, судя по характеру спектра в области появления сигналов ароматических углеродов. Химический сдвиг 2,4'-гомоолигомера 5-метилрезорцина появляется при 20,8-21,0 м.д. Низкая интенсивность сигналов метиленовых групп резорциновых гомоолигомеров при 29-30 м.д. (около 10 %) также отражает меньшую активность резорцина по сравнению с 5-метилрезорцином во всех изученных условиях и в случае примененного молярного соотношения реагентов.

Выводы

1. Методами гельпроникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР ^{13}C изучена структура сополиконденсационной резорцин-5-метилрезорцин-формальдегидной смолы.

2. Основная часть формальдегида (50 %) расходуется на образование соолигомеров. В меньшем количестве образуются гомоолигомеры 5-метилрезорцина. Гомоолигомеры резорцина присутствуют в малых количествах.

3. Менее активный резорцин образует большинство концевых групп в соолигомерах всех размеров.

4. Регулирующие скорость реакции поликонденсации различных двухатомных фенолов добавки - капролактам и этилен-

гликоль – не оказывают существенного влияния на химическую структуру олигомеров, на молекулярно-массовое распределение и на степень прореагирования фенолов в смоле из эквимолярной смеси резорцина и 5-метилрезорцина с формальдегидом.

Литература

I. Липпмаа Х.В., Тедер Ю.Т. Об определении состава сланцевых резорцинов методом ВЭЖХ. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 3.

2. Сиймер К.Ю. Исследование гидроксиметилирования резорцинов и лактамов. Дис. ... канд. хим. наук. Таллин, 1973, с. 12.

3. Липпмаа Х.В., Кристьянсон П.Г., Пехк Т.И. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами УI. Гелевая хроматография поликонденсатов 5-метилрезорцина. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 49.

4. Липпмаа Х.В. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами IX. Сравнение состава и структуры резорциновых и 5-метилрезорциновых смол. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 13.

H. Lippmaa
T. Välimäe

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods X

GPC/NMR ^{13}C Analysis of Resorcinol-5-Methylresorcinol--Formaldehyde Resins

Summary

The GPC/^{13}C high field NMR combined method has been used to study the chemical structure of copolycondensation resins of an equimolar mixture of resorcinol, 5-methylresorcinol and formaldehyde. Half of the initial formaldehyde is bound in co-oligomers. Main part of the less reactive resorcinol is bound as end-groups in the co-oligomers.

The rate-modifying additives - caprolactam and ethylene glycol - do not influence the chemical structure of oligomers, the molecular weight distribution of the resin or the degree of conversion of dihydric phenols of different reactivities in comparison with the resin synthesized in aqueous solution.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 678.632'32'21:541.127:4

Ю.-А.А. Старкопф

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ.

Сообщение XУШ.

Состояние формальдегида в водных растворах и его влияние на реакцию оксиметилирования

Протекание реакции оксиметилирования (РОМ) в существенной мере определяется состоянием формальдегида в растворе. Изучению состояния формальдегида посвящено ряд работ, из которых наиболее подробные данные получены с использованием ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии [1-4]. В данной работе рассматриваются некоторые вопросы математического описания состояния формальдегида в растворе и его влияния на РОМ.

Использованные обозначения

n_1 - концентрация мономера (метиленгликоля)

n_2, n_3, n_i - концентрации ди-, три-, i-мера (полиоксиметиленгликоля)

L_0, A_0 - начальные концентрации растворителя и формальдегида

L - концентрация свободного растворителя

S, P - концентрации реагента и продукта

Q, N - стехиометрическая и фактическая концентрации формальдегида

$\bar{n}_{10}, \bar{N}_0$ - равновесные концентрации мономера и N до разбавления

$\bar{n}_1, \bar{N}$ - равновесные концентрации мономера и N, получаемые в результате разбавления раствора

n_{1t}, N_t - концентрации мономера и N в ходе разбавления раствора в момент времени t

$\bar{N}_2$ - второй корень уравнения (21)

K_{1i}, k_{2i} - константы скорости образования и разложения i-мера

K_{12}, K_{13}, K_{1i} – константы равновесия димера, тримера, i-мера

K_0 – константа равновесия

n_0 – начальное молярное соотношение растворителя и формальдегида $\frac{L_0}{A_0}$

n – молярное соотношение начальной концентрации растворителя и мономера $\frac{L_0}{n_i}$

f – фактор полимеризации (ассоциации)

k_{ef} – эффективная константа скорости

m – приведенное молярное соотношение реагента и растворителя

K_a – константа уравнения (23)

$V_{0A}, V_{0A'}$ – начальная скорость и нормированная начальная скорость израсходования формальдегида.

Рассматриваемые реакции

В опубликованных работах показано, что в полярных растворителях (вода, спирты) формальдегид находится в равновесной смеси, состоящей, в основном, из разных метиленгликолей $HO(CH_2O)_nH$ и полуацеталей $RO(CH_2O)_nH$ [I, 5]. В данной работе приводятся расчеты только относительно водных (безметанольных) растворов, однако, с учетом соответствующих отличий, они могут быть использованы и для спиртовых растворов. Рассматриваем следующие реакции:

$$HO-CH_2-OH + HO-CH_2-OH \rightleftarrows HO-CH_2-O-CH_2-OH + H_2O \qquad (I)$$

$$HO-CH_2-OH + HO-(CH_2-O)_{n-1}-H \rightleftarrows HO(CH_2-O)_n-H + H_2O \qquad (2)$$

В расчетах не учитывали количество свободного формальдегида и триоксана из-за их малого содержания.

Состояние формальдегида в растворе можно представить как равновесный процесс между полимеризацией и деполимеризацией, который можно описывать следующей системой уравнений реакций:

$$\begin{cases} n_1 + n_1 \underset{k_{21}}{\overset{k_{11}}{\rightleftarrows}} n_2 + L \\ n_1 + n_2 \underset{k_{22}}{\overset{k_{12}}{\rightleftarrows}} n_3 + L \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_1 + n_3 \underset{k_{23}}{\overset{k_{13}}{\rightleftharpoons}} n_4 + L \\ \cdots\cdots\cdots \\ n_1 + n_i \underset{k_{2i}}{\overset{k_{1i}}{\rightleftharpoons}} n_{i+1} + L \end{cases} \qquad (3)$$

из которой получим соответствующие дифференциальные уравнения:

$$\begin{cases} -\dfrac{dn_1}{dt} = n_1 \sum\limits_{i=1}^{\infty} k_{1i} n_i - L \sum\limits_{i=2}^{\infty} k_{2i-1} n_i \\ -\dfrac{dn_2}{dt} = n_1 (k_{11} n_1 - k_{12} n_2) - L(k_{21} n_2 - k_{22} n_3) \\ -\dfrac{dn_3}{dt} = n_1 (k_{12} n_2 - k_{13} n_3) - L(k_{22} n_3 - k_{23} n_4) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ -\dfrac{dn_i}{dt} = n_1 (k_{1i-1} n_{i-1} - k_{1i} n_i) - L(k_{2i-1} n_i - k_{2i} n_{i+1}) \end{cases} \qquad (4)$$

При составлении системы дифференциальных уравнений (4) нужно при учете стехиометрии учитывать изменение концентраций реагирующих концевых групп. Исходя из этого, все члены в (4), содержащие Ln_i, должны быть умножены на 2. Но для математического упрощения использовали в (4) вместо константы скорости разложения концевых групп i-мера - k'_{2i} - ее удвоенное значение:

$$k_{2i} = 2k'_{2i} \qquad (5)$$

Математическое описание равновесного состояния формальдегида в растворе

В зависимости от сделанных допущений, состояние формальдегида в растворах можно описывать разными способами. Наиболее простым можно назвать подход Завицаса [6], который предполагал, что влияние всех полиоксиметиленгликолей можно описывать содержанием тримера и, исходя из этого, получил следующую формулу для содержания метиленгликоля:

$$45 = \frac{1}{3}\,\frac{A_0(1-n_1)L}{A_0^3 n_1^3} \qquad (6)$$

При сравнении с экспериментальными данными, формула (6) удовлетворительно описывает содержание метиленгликоля в растворе, но для описания кинетики РОМ уравнение (6) оказывается недостаточно обоснованным.

Для учета влияния всех полиоксиметиленгликолей в первом приближении можно предположить, что константы скорости разложения и образования разных мер между собой равны. В этом случае:

$$\frac{k_{11}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{22}} = \frac{k_{13}}{k_{23}} = \ldots = \frac{k_{1i}}{k_{2i}} = K_{12} = K_{13} = \ldots = K_{1i} \qquad (7)$$

Концентрации компонентов при этом выражаются:

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{K_{12}}{L} n_1^2 \\ n_3 &= \left(\frac{K_{12}}{L}\right)^2 n_1^3 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n_i &= \left(\frac{K_{12}}{L}\right)^{i-1} n_1^i \end{aligned} \qquad (8)$$

Фактическая и стехиометрическая концентрации выражаются:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_i = n_1 + \frac{K_{12}}{L} n_1^2 + \left(\frac{K_{12}}{L}\right)^2 n_1^3 + \ldots + \left(\frac{K_{12}}{L}\right)^{i-1} n_1^i \qquad (9)$$

$$Q = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \ldots + in_i = n_1 + 2\frac{K_{12}}{L} n_1^2 + 3\left(\frac{K_{12}}{L}\right)^2 n_1^3 + \ldots + i\left(\frac{K_{12}}{L}\right)^{i-1} n_1^i \qquad (10)$$

Решение задачи состоит в совместном решении уравнений (9) и (10). Принципиальное решение данной задачи дано в [5,7]. В дальнейшем, используя полученные в [5, 7] результаты, выведем некоторые закономерности о состоянии формальдегида в растворе, которые могут быть использованы при описании РОМ.

При использовании математических закономерностей степенных рядов, уравнения (9) и (10) можно представить в виде:

$$N = \frac{n_1}{\left(1 - \frac{K_{12}}{L} n_1\right)} \qquad (11)$$

$$Q = \frac{n_1}{(1 - \frac{K_{12}}{L} n_1)^2} \qquad (12)$$

При исследовании ассоциации в разных растворах для характеристики системы используется фактор ассоциации f, выраженный как соотношение стехиометрической и фактической концентраций. В данном случае f (фактор полимеризации) равен

$$f = \frac{Q}{N} = \frac{1}{1 - \frac{K_{12}}{L} n_1} \qquad (13)$$

Учитывая, что концентрация свободного растворителя равна

$$L = L_0 - N \qquad (14)$$

уравнение (13) можно записать в следующем виде:

$$f = 1 + \frac{Q}{L_0} + (K_{12} - 1) \frac{N}{L_0} \qquad (15)$$

Полученная зависимость аналогична зависимости Лассетра [8], используемой для описания ассоциации в растворах

$$f = 1 + \alpha Q + \beta N \qquad (16)$$

При исследовании РОМ оказывается целесообразным выразить концентрации компонентов через молярные соотношения. Для описания состояния формальдегида в растворе выразим в дальнейшем концентрации компонентов молярными соотношениями относительно начальной концентрации формальдегида. В этом случае начальная стехиометрическая концентрация всегда $Q = \frac{A_0}{A_0} = 1$ и из (13) и (11) получаем

$$f^2 = \frac{Q}{n_1} = \frac{1}{n_1} \qquad (17)$$

и, следовательно,

$$n_1 = N^2 \qquad (18)$$

Используя (18) и (11), получаем уравнения для описания n_1 и N в зависимости от начальных концентраций компонентов в растворе

$$\frac{N^2}{(1 - N)(n_0 - N)} = \frac{1}{K_{12}} \qquad (19)$$

$$\frac{n_1}{(1 - \sqrt{n_1})(n_0 - \sqrt{n_1})} = \frac{1}{K_{12}} \qquad (20)$$

Решение этих уравнений имеет следующий вид:

$$\sqrt{n_1} = N = \frac{-(n_0+1) + \sqrt{(n_0+1)^2 - 4(K_{12}-1)n_0}}{2(K_{12}-1)} \qquad (2I)$$

Уравнение (2I) достаточно хорошо описывает содержание метиленгликоля в растворе (см. табл. 2). Почти совпадающие результаты можно получить и с использованием более упрощенной формулы. Так, при изучении кинетики РОМ было получено, что при небольших значениях n_0 экспериментально измеряемая эффективная константа скорости выражается [9, I0]:

$$k_{ef} = kmn \qquad (22)$$

При этом n рассматривалось как молярное соотношение растворителя к фактической концентрации формальдегида и выражалось

$$n = n_0 - K_a \qquad (23)$$

Можно показать, что эмпирическое уравнение (23) достаточно хорошо описывает содержание метиленгликоля в системе

$$\frac{L_0}{n_1} = n = n_0 - K_a \qquad (24)$$

Приравнивая уравнения (24) и (20), получим соотношение между K_a и K_{12}, которое при данных значениях K_{12} приобретает во всем диапазоне рассматриваемых концентраций приблизительно постоянное значение:

$$\frac{K_{12}}{K_a} = \frac{n_0 - \sqrt{n_1}}{(1+\sqrt{n_1})n_0} \approx \frac{1}{2} \qquad (25)$$

В [II] были использованы рукописные материалы автора данной статьи, в которых была показана применимость уравнения (24) для описания содержания метиленгликоля в системе. Однако сделанные в [II] выводы оказываются необоснованными, так как не учтена полимеризация формальдегида (уравнение (I3) в [II]) и уравнения (I2) и (I6) в [II] не согласуются с законом действия масс. Уравнение (24) является чисто эмпирическим, хорошо описывающим содержание метиленгликоля в растворах (см. табл. 2).

При более точном описании состояния формальдегида в растворе нужно учитывать разность констант равновесия для полимеров разной длины цепи. В [5] дано решение для распределения формальдегида при условии, что в системе имеется две константы равновесия - K_g для димера и K_p для полимеров (равная для всех полимеров, кроме димера).

Однако можно предположить, что константа равновесия должна зависеть от длины цепи полимера. Экспериментальные данные согласуются с этим предположением, но, так как имеется дело с трудно определяемыми соотношениями малых чисел, не имеется однозначного ответа о взаимных соотношениях констант равновесия. В таблице I приведены вычисленные на основе данных [I] значения констант равновесия.

Таблица I

Константы равновесия разных полиоксиметиленгликолей на основе данных [I]

Начальная концентрация формальдегида, %	Константы равновесия				
	K_{12}	K_{13}	K_{14}	K_{15}	K_{16}
I	7,76				
3	5,38	2,88			
7,6	6,39	4,28	3,73		
I2	5,76	4,33	3,84		
I7,8	5,99	3,39	2,7I	2,0I	
25	6,36	4,I3	4,03	6,02	
30	7,I4	5,27	4,47	8,50	
35	7,I2	4,66	4,I2	5,34	5,40
37	7,62	5,0I	4,95	5,24	7,27
42,8	6,67	4,53	3,85	4,I0	I3,8
50	7,08	4,90	4,63	4,40	9,67

I) Константы равновесия определены по формуле

$$K_{1i} = \frac{n_1 n_{i-1}}{n_i (L_0 - N)}$$

2) Для K_{16} в n_i учтены концентрации всех мер $i \geqslant 6$.

Если предположить, что зависимость константы равновесия K_{1i} от длины полимера выражается формулой:

$$K_{1i} = K_0 \left(1 + \frac{1}{i-1}\right), \qquad (26)$$

то получим для N и Q следующие зависимости:

$$N = \frac{n_1}{\left(1 - \frac{K_0}{L} n_1\right)^2} \qquad (27)$$

Таблица 2

Фактические концентрации формальдегида и концентрации метиленгликоля, вычисленные по разным формулам

Начальная концентрация формальдегида		Фактическая концентрация формальдегида или метиленгликоля											
		экспериментальные [I]		по формуле (I8)		по формуле (30)		по формуле (24) K_a=9,785	по формуле (2I) K_{12}=4,70I7		по формуле (29) K_o=3,I978	
%	n_o	N	n_1	N	n_1	N	n_1	n_1	N	n_1	N	n_1
I	I65,2	0,960	0,920	0,959	0,922	0,959	0,92I	0,944	0,973	0,946	0,964	0,928
3	53,94	0,92I	0,845	0,9I9	0,848	0,920	0,846	0,846	0,924	0,854	0,906	0,8I8
7,6	20,28	0,8I4	0,652	0,807	0,663	0,8I2	0,656	0,674	0,832	0,693	0,808	0,646
I2	I2,23	0,757	0,560	0,748	0,573	0,755	0,562	0,555	0,762	0,58I	0,740	0,536
I7,8	7,70	0,700	0,465	0,682	0,490	0,693	0,475	0,440	0,685	0,470	0,67I	0,433
25,0	5,00	0,6I4	0,350	0,592	0,376	0,6I0	0,355	0,338	0,607	0,368	0,603	0,34I
30,0	3,89	0,550	0,275	0,524	0,303	0,548	0,277	0,285	0,559	0,3I2	0,562	0,292
35,0	3,I0	0,523	0,242	0,492	0,274	0,5I9	0,247	0,24I	0,5I6	0,266	0,526	0,250
37,0	2,84	0,483	0,2I4	0,463	0,233	0,492	0,205	0,225	0,499	0,249	0,5I2	0,235
42,8	2,23	0,48I	0,I95	0,442	0,23I	0,473	0,203	0,I85	0,454	0,205	0,474	0,I96
50,0	I,67	0,4II	0,I46	0,382	0,2II	0,4I9	0,I39	0,I45	0,40I	0,I6I	0,429	0,I55

$$Q = \frac{n_1(1+\frac{K_0}{L}n_1)}{(1-\frac{K_0}{L}n_1)^3} \qquad (28)$$

Зависимость N от начального молярного соотношения n_0 является уравнением третьего порядка:

$$\frac{N^3}{(1-N^2)(n_0-N)} = \frac{1}{4K_0} \qquad (29)$$

При этом n_1 и N связаны соотношением

$$\sqrt{n_1} = \sqrt{N}\,(\frac{2N}{1+N}) \qquad (30)$$

Для сравнения разных методик описания состояния формальдегида в таблице 2 представлены данные расчетов по разным формулам, которые показывают, что все использованные методы достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Описание деполимеризации формальдегида при разбавлении раствора

Рассматриваем системы уравнений (3) и (4) при условии равенства констант равновесия (условие (7)). При этом получаем:

$$-\frac{dn_1}{dt} = k_1 n_1 \sum_{i=1}^{\infty} n_i - k_2 L \sum_{i=2}^{\infty} n_i = k_i n_1 N - k_2 L(N-n_1) \qquad (31)$$

$$-\frac{dN}{dt} = k_1 n_1 (N-n_1) - k_2 L(N-n_1+n_2) \qquad (32)$$

Дифференцирование (I8) дает:

$$dn_1 = 2N\,dN \qquad (33)$$

Интегрируя (3I) с использованием (33) и (I8), получаем интегральное уравнение для N от времени:

$$\int \frac{dN}{\frac{1}{2}(k_1 N^2 - k_2(L_0-N)(1-N))} = \int dt \qquad (34)$$

решение которого имеет следующий вид:

$$t = \frac{1}{2k_2(K_{12}-1)(\bar{N}_1-\bar{N}_2)} \ln \frac{(N_t-\bar{N}_1)(\bar{N}_0-\bar{N}_2)}{(N_t-\bar{N}_2)(\bar{N}_0-\bar{N}_1)} \qquad (35)$$

В данном случае полимеризация и деполимеризация формальдегида описываются аналогично равновесной реакции второго

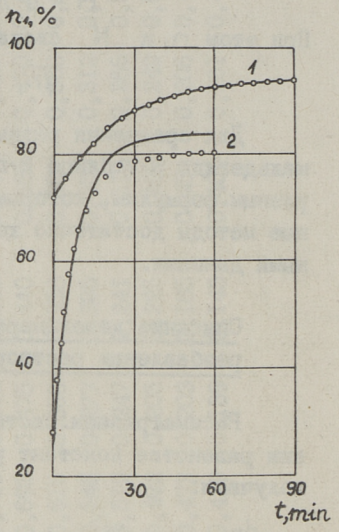
порядка. Это вытекает также из уравнения (3I), которое описывает равновесие между реакциями полимера $(N-n_1)$ с L и мономера с N по схеме:

$$n_1 + N \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (N-n_1) + L \qquad (36)$$

Таким образом, полученные закономерности аналогичны равновесным реакциям второго порядка. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [I] показывает хорошее согласие (фиг. I). Приведенные на фиг. I зависимости изменения n_1 от времени при разбавлении раствора описываются формулой, получаемой при выведении N_t из (35) с учетом (I8):

$$\sqrt{n_{1t}} = N_t = \frac{\bar{N}_2 e^{2t(K_{12}-1)k_2(\bar{N}_1-\bar{N}_2)} - N_1\frac{\bar{N}_0-\bar{N}_2}{\bar{N}_0-\bar{N}_1}}{e^{2t(K_{12}-1)k_2(\bar{N}_1-\bar{N}_2)} - \frac{\bar{N}_0-\bar{N}_2}{\bar{N}_0-\bar{N}_1}} \qquad (37)$$

При этом, значения $\bar{N}_1$ и $\bar{N}_2$ являются корнями уравнения (2I) и соответствуют конечному равновесному состоянию, а N_0 является значением фактической концентрации в начальный момент времени ($t = 0$).



Фиг. 1.
Изменение содержания метиленгликоля при разбавлении раствора формальдегида. Экспериментальные значения (обозначены точками) по (1), расчётные (сплошная линия) по формуле (35). Значение $K_{12} = 4$.
1 - T = 294 K. Разбавление от 8 % до 1,3 %. 2 - T = 327 K. Разбавление от 40 % до 4 %.

Влияние скорости деполимеризации формальдегида на РОМ

Уравнение (35), описывающее протекание деполимеризации при разбавлении раствора, можно, при некоторых допущениях, вывести в более упрощенном виде. Выражая N из уравнений (II) и (I8):

$$N = 1 - K_{12}\frac{n_1}{L} \qquad (38)$$

и допуская, что при $\bar{N}_0, N_t << \bar{N}_2$ соотношение $\frac{\bar{N}_0-\bar{N}_2}{N_t-\bar{N}_2} \approx 1$, получаем уравнение (35) в виде:

$$t = \frac{1}{2k_2(K_{12}-1)(\bar{N}_1-\bar{N}_2)} \ln \frac{\bar{n}_{10}-\bar{n}_1}{\bar{n}_{1t}-\bar{n}_1} \qquad (39)$$

При изучении РОМ было показано [I2], что при начальных молярных соотношениях n_0, для которых можно было использовать уравнение (22), протекание реакции описывается аналогичным уравнением:

$$t = \frac{1}{kmn_0} \ln \frac{n_{10}}{n_{1t}} \qquad (40)$$

Протекание реакции формальдегида с субстратом рассматриваем по схеме:

$$n_1 + S \xrightarrow{k_3} P + L \qquad (4I)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_3 S n_1 \qquad (42)$$

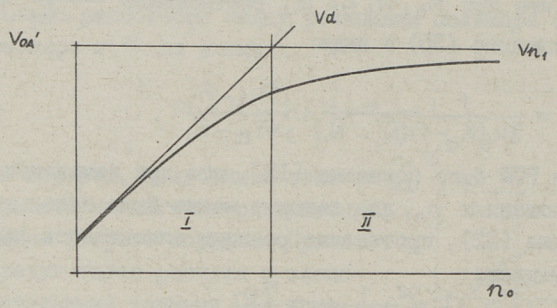
В ходе РОМ реакционной смеси происходит непрерывное разбавление раствора относительно формальдегида и, следовательно, скорость деполимеризации имеет значительное влияние на кинетику реакции. РОМ определяется скоростью прореагирования метиленгликоля n_1, которая определена концентрацией S и константой скорости k_3. Скоростью прореагирования n_1 определяется и степень относительного разбавления формальдегида в ходе реакции, которая, в свою очередь, определяет скорость деполимеризации.

При исследовании РОМ целесообразно рассматривать нормированную начальную скорость прореагирования формальдегида V_{0A}', которая равна отношению начальной скорости прореагирования формальдегида, к его начальной концентрации:

$$V_{0A}' = \frac{V_{0A}}{A_0} \qquad (43)$$

Численно V_{0A}' равна k_{ef}, использованному в предыдущих исследованиях РОМ [9-I2]. Для реакций, протекающих по первому порядку относительно нормирующего компонента A_0 (суммарная реакция может быть более высокого порядка), нормированная начальная скорость не зависит от концентрации A_0.

Схематично РОМ можно разделить на две области. В первой области (фиг. 2) наблюдаемая скорость израсходования формальдегида лимитируется скоростью его деполимеризации,



Фиг. 2. Нормированная начальная скорость РОМ в зависимости от начального молярного соотношения растворителя и формальдегида.

а во второй области скоростью прореагирования метиленгликоля. Прямые v_{n_1} и v_d на фиг. 2 соответствуют предельным значениям скорости РОМ и соответствуют бесконечно разбавленному и предельно концентрированному раствору формальдегида. Прямая v_d определяется скоростью деполимеризации (соотношением $\frac{k_3}{k_2}$) и степенью полимеризации (константы K_{12}), а прямая v_{n_1} определяется скоростью прореагирования метиленгликоля (константой k_3). В реальных растворах обе скорости имеют свое удельное значение и происходит главный переход от одной скорости к другой.

Выводы

1. Рассмотрены основные закономерности математического описания состояния формальдегида в водных растворах.

2. Показана возможность описания состояния формальдегида в водных растворах при ступенчатой зависимости значений констант равновесия разложения и образования полиоксиметиленгликолей.

3. Выведены закономерности описания деполимеризации формальдегида при разбавлении раствора. Установление равновесия формальдегида описывается уравнением, аналогичным уравнению равновесной реакции второго порядка.

4. Показано влияние скорости деполимеризации формальдегида на реакцию оксиметилирования. В концентрированных растворах деполимеризация формальдегида является лимитирующей стадией реакции оксиметилирования.

Литература

1. Le Rollan D.J., Mechin B.G., Martin G.J. Proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry of formaldehyde in water. - Analytical Chemistry, 1983, 55, N 3.

2. Moedritzer K., Van Wazer J.R. Equilibria between cyclic and linear molecules in aqueous formaldehyde. - The Journal of Physical Chemistry, 1966, 70, N 6, p. 2025-2029.

3. Kopf P.W., Wagner E.R. Formation and cure of novolacs: NMR study of transient molecules. - Journal of Polymer Science, 1973, 2, p. 939-960.

4. Dankelman W., Dacmen I.M.H. Gas chromatographic and nuclear magnetic resonance determination of linear formaldehyde oligomers in formalin. - Analytical Chemistry, 1976, 48, N 2, p. 401-404.

5. Bezzi S., Dallaperta N., Giacometti G., Iliceto A. Cinetica di formazione e scissione di macromolecole lineari ed equilibri fra monomero e suoi polimeeri. - Gazzetta Chimica Italiana, 1951, 81, XI-XII, p. 915-932.

6. Zavitsas A.A. Formaldehyde equilibria: their effect on the kinetics of the reaction with phenol. - Journal of Polymer Science, Part A-1, 1968, 6, p. 2533-2540.

7. Силинг М.И. Физико-химические основы синтеза фенолоформальдегидных олигомеров. Автореферат докторской диссертации, М., 1978, с. 7-11

8. Lassetre E.N. The interpretation of freezing point lowering data in terms of polymerization. - J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, p. 1383-1387.

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

10. Кийслер К.Р., Рейспере А.А., Сиймер К.Э. Некаталитическая реакция гидроксиметили-

рования УП. Реакция капролактама с формальдегидом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 115-126.

11. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. Некаталитическая реакция оксиметилирования ХУ. Основы расчета концентрации метиленгликоля в системах реакции оксиметилирования. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513. с. 3-14.

12. Кийслер К.Р., Старкопф Й.А. О кинетике некаталитической реакции гидроксиметилирования.-Тезисы докл. Респ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 19-22.

J.-A. Starkopf

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation XVIII

The State of Formaldehyde in Aqueous Solutions and Its Influence on the Hydroxymethylation Reaction

Summary

The basic principles of mathematical description of the state of formaldehyde in aqueous solutions have been examined. Mathematical treatment of the depolymerization of polyoxymethylene glycols due to the dilution of the solution is presented. Restoration of equilibrium in the solution is described with the equation similar to that applied for the second order equilibrium reactions. It is shown that the depolymerization of paraformaldehyde is a rate determining step in the hydroxymethylation reaction.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 668.395.6:678.632'523'21

А.Ф. Кёэзель

АЛКИЛРЕЗОРЦИНФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ КЛЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДЕРЕВЯННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Изготовление водостойкой древесины различного назначения требует применения клеев, отверждаемых при комнатной или умеренной температуре. Самым ответственным применением клееной древесины являются несущие деревянные конструкции, эксплуатируемые в жестких температурно-влажностных условиях. Резорциновые клеи являются практически единственными клеями, которые отвечают мировому стандарту при производстве таких конструкций. Из-за высокой цены и дефицитности резорцина во всем мире широко используют фенолрезорциновые клеи разных марок. В этих клеях дорогостоящий резорцин частично заменен фенолом с сохранением технологичности производства и физико-механических свойств клеевых соединений. Синтез современных фенолрезорциновых смол производится обычно в двух стадиях [напр. 1, 2]. В результате поликонденсации одноатомного фенола и формальдегида получаются олигомеры, содержащие оксиметильные группы. Во второй стадии синтеза производится поликонденсация последних с резорцином.

Недостатком этих смол является высокое содержание свободного фенола. Многие зарубежные марки фенолрезорциновых смол содержат до 20 % фенола [3]. По санитарно-гигиеническим нормам такое процентное содержание в Советском Союзе считается недопустимым.

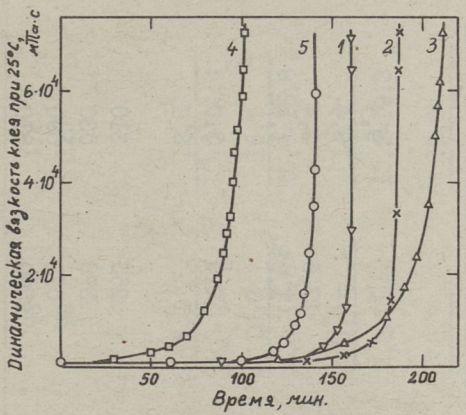
Для производства клееных деревянных несущих конструкций повышенной водостойкости в лаборатории сланцехимического синтеза Таллинского политехнического института на базе алкилрезорцинового сырья разработаны клеи ДФК-1АМ и ДФК-14. Алкилрезорцинформальдегидный клей ДФК-1АМ имеет хорошие прочностные свойства [3, 4], но применение его

при существующей технологии изготовления конструкции ограничено из-за слишком короткой жизнеспособности. Производственный выпуск алкилрезорцинфенолформальдегидного клея ДФК-I4 организован в Раплаской МСО Р/О "Эстколхозстрой". На основе положительного опыта применения клей ДФК-I4 рекомендован для массового выпуска конструкций для сельхозстроительства, эксплуатируемых в жестких условиях [5]. Клей ДФК-I4 является также объектом продажи лицензий.

В настоящем сообщении приводятся и обсуждаются результаты исследования основных свойств клея ДФК-I4: содержание сухого остатка смолы, выбор подходящего растворителя, количество щелочного катализатора, жизнеспособность и скорость отверждения клея, вязкость смолы, срок хранения смолы, содержание непрореагировавшего фенола и характеристика отвердителя-наполнителя.

Содержание сухого остатка смолы и выбор подходящего растворителя. Предусмотренное для контроля свойств смолы ДФК-I4 содержание сухого остатка смолы (не менее 60 %) определено опытным путем [6]. Содержание его зависит от степени улетучивания высококипящих растворителей и поликонденсации фенольных оксиметильных групп в ходе определения. Поэтому более целесообразно исходить из расчетного содержания поликонденсата в смоле. Найдено, что при содержании поликонденсата менее 52,4 % появляется тенденция к снижению физико-механических свойств и скорости отверждения клея, видимо, вследствие впитывания в древесину большого количества растворителя.

Очень важным для технологических свойств смолы и клея является состав и количество растворителя. Практически все фенолрезорциновые клеи холодного отверждения содержат в качестве растворителя спирты. Они лучше других растворителей влияют на свойства клея ДФК-I4. Жизнеспособность клея повышается ввиду образования с формальдегидом полуацеталей. Процесс отверждения ускоряется, так как спирты обладают прекрасной способностью улучшать смачивание и впитывание смолы в древесину и адсорбцию воды от клеевого соединения. Однако низкокипящие растворители повышают взрывоопасность клея и являются нежелательными.



Фиг. 1. Изменение динамической вязкости клеев во времени в зависимости от содержания в смоле различных растворителей (№ смолы по таблице 1).

При предложенном содержании поликонденсата смола содержит около 20 % воды и 27-28 % дополнительного растворителя. Из опытных данных в табл. I и фиг. I видно, что прибавление в качестве растворителя только воды нецелесообразно, так как сильно уменьшается жизнеспособность клея и ухудшается прочность клеевого соединения. В присутствии этиленгликоля повышается вязкость смолы и скорость отверждения клея является недостаточной. Этиловый спирт сильно уменьшает вязкость смолы и в качестве дополнительного растворителя его расходуется относительно мало. При этом уменьшается и жизнеспособность клея. Целесообразным оказалось применение растворителя, содержащего равные части этилового спирта, этиленгликоля и воды. При этом содержание низкокипящего растворителя составляет менее I0 %. Более высококипящий этиленгликоль увеличивает общее количество спиртовых растворителей. Дополнительное прибавление воды в количестве 9,4 % от смолы повышает общее содержание воды в клее до 30 %, что по опытным данным является допустимым. Выбранный трехкомпонентный растворитель и его количество гарантируют необходимые технологические свойства смолы (вязкость, стабильность), оптимальные жизнеспособность и скорость отверждения клея, хорошую прочность и водостойкость клееной древесины.

Таблица I

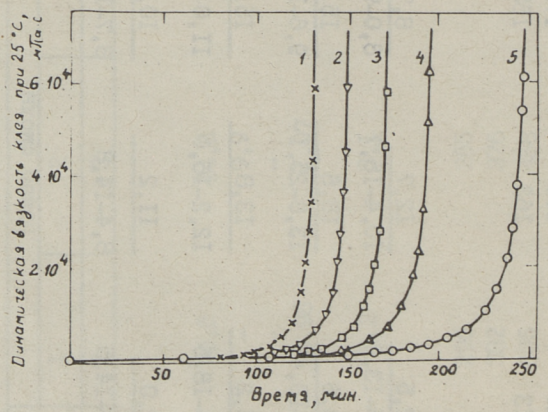
Влияние содержания растворителей на свойства смолы и клея ДФК-I4

Наименование показателя	Номер смолы				
	I	2	3	4	5
I	2	3	4	5	6
Добавочное кол-во растворителей в смоле, %					
этиловый спирт	20,5	I4,8	-	-	9,4
этиленгликоль	-	9,9	27,6	-	9,4
вода	-	-	-	27,6	9,4
Содержание NaOH в смоле,%	0,98	I,07	I,03	I,03	I,02
Содержание свободного фенола, %	3,2	3,I	2,9	2,9	3,0
Вязкость смолы при 20 °С, мПа·с					
после изготовления	290	265	376	265	3I0
через 3 мес.	382	376	420	370	530
через 6 мес.	605	458	557	673	690
через 9 мес.	I052	670	956	2590	8I0
Время гелеобразования клея при 25 °С, мин					
после изготовления	I56	I87	22I	II5	I40
через 3 мес.	I38	I73	200	I0I	II8

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6
через 6 мес.	I20	I68	I75	96	II8
через 9 мес.	II3	I63	I65	93	I20
Прочность клееного дуба на сдвиг (МПа) после выдержки					
при 20 °С 24 часа	I2,5 / II,5-I3,0	I2,7 / I0,4-I5,7	8,7 / 8,0-9,3	6,I / 4,3-8,7	I2,8 / I0,5-I4,4
при 20 °С 7 суток	I4,6 / 9,7-I8,4	I8,6 / I3,8-25,I	I5,9 / 9,6-I8,7	I0,0 / 3,8-I4,8	I5,7 / I5,0-I6,8
при 20 °С 24 часа и при 60 °С 24 часа	I6,2 / I0,5-I8,5	I3,8 / I2,2-I6,0	I5,5 / II,0-20,0	9,4 / 7,8-II,8	I4,4 / I0,2-I9,3
24 часов в воде и 6 часов в кипящей воде	I2,0 / I0,6-I4,5	II,2 / 8,4-I4,8	I0,I / 8,7-I3,8	8,7 / 6,3-I0,3	I2,9 / I0,2-I5,I

Количество щелочного катализатора и жизнеспособность клея. Выбор оптимального количества щелочного катализатора является очень важным вопросом. Щелочность среды определяет условия проведения реакции фенола с формальдегидом и сополиконденсации оксиметилфенолов с алкилрезорцинами. С другой стороны, щелочность в основном определяет жизнеспособность и скорость отверждения клея, а также существенно влияет на физико-механические свойства клееной древесины. При оптимальной вязкости смолы и стабильности свойств отвердителя при выборе количества щелочи надо исходить из технологически нужной жизнеспособности клея. Подходящим пределом изменения содержания щелочи является 0,6–1,0 % от смолы. Изменение в этом пределе мало влияет на ход синтеза и гарантирует получение оксиметилфенолов и сополиконденсационной смолы оптимального состава.



Фиг. 2. Изменение динамической вязкости клеев во времени от содержания едкого натра (№ смолы по таблице 2).

При производстве клееной древесины оптимальной жизнеспособностью клея является 2,5–3 часа. Из практического опыта необходимым для этого является время гелеобразования клея при 25 °С в пределах 150–180 минут. Некоторая доконденсация смолы при хранении (см. табл. 2) приводит к уменьшению времени гелеобразования клея (в основном в течение первых трех месяцев). То же самое подтверждается изучением хода изменения вязкости при отверждении клея (для примера,

Таблица 2

Влияние содержания едкого натра на свойства смолы и клея ДФК-I4

Наименование показателя	Номер смолы				
	I	2	3	4	5
I	2	3	4	5	6
Содержание NaOH в смоле, %	I,02	0,88	0,77	0,68	0,58
Вязкость смолы при 20 °С, мПа·с					
после изготовления	3I0	3I0	3I0	3I0	3I0
через 3 мес.	530	530	530	480	505
через 6 мес.	690	830	640	560	6I0
через 9 мес.	III0	I200	I220	990	I230
Время гелеобразования клея при 25 °С, мин					
после изготовления	I40	I65	I88	2I2	266
через 3 мес.	II8	I49	I75	I82	223
через 6 мес.	II8	I40	I68	I80	2I7
через 9 мес.	I20	I45	I68	I88	2I6
Прочность клееного дуба на сдвиг (МПа) после выдержки при 20 °С 24 часа	II,6 / 9,9-I7,6	II,2 / 8,4-I5,7	II,5 / I0,8-I2,00	9,9 / 8,2-I2,2	8,0 / 6,5-I0,4

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6
при 20 °С 7 суток	I5,2 I2,6–I6,8	I3,5 I2,4–I5,0	I2,7 II,I–I3,6	II,I 8,6–I5,0	II,9 9,I–I6,2
при 20 °С 28 суток	I5,7 I5,0–I6,8	I6,8 I4,6–I9,0	I4,3 II,0–I6,9	I5,I I2,4–I6,9	I3,6 II,3–I8,9
при 20 °С 24 часа и при 60 °С 24 часа	I4,4 I0,I–I9,0	I6,4 I3,4–I9,I	I6,4 I3,4–I9,9	I3,3 I2,0–I4,8	I4,5 I2,9–20,0
I цикл (48 часов в воде + 6 часов кипячения)	I2,9 9,9–I5,0	II,9 9,5–I5,8	I6,3 II,4–22,8	I0,0 7,8–II,8	I2,6 I0,0–I6,8
3 цикла	I3,3 I0,5–I8,6	II,6 9,4–I3,8	I6,4 I5,0–I9,I	I5,0 I3,7–I6,6	II,6 9,7–I4,5
5 циклов	I8,0 I3,6–I9,8	I2,8 II,I–I5,2	I5,8 I5,I–I6,8	I2,I I0,6–I4,0	I6,0 I2,6–I9,8

на фиг. 2 приведены данные для смол в возрасте I месяц). В окончательной прочности и водостойкости клееной древесины не имеется разницы в зависимости от содержания щелочи в смоле (см. табл. 2). Однако для получения нужной скорости отверждения (прочность через I день) и учитывая необходимость применения смолы в течение всего гарантийного срока (6 месяцев), целесообразным количеством едкого натра в смоле является 0,75-0,85 %.

Вязкость смолы и срок хранения. При постоянной рецептуре вязкость является очень чувствительным показателем, характеризующим степень поликонденсации. Клеи из смол повышенной вязкости имеют пониженную жизнеспособность.

Известно, что в зависимости от технологии применения клея требования к вязкости неодинаковые. Предусмотренный техническими условиями в момент изготовления смолы предел вязкости (I0-30 с по ВЗ-I, I60-550 мПа·с) оказалось целесообразным ограничить (I4-20 с, 250-400 мПа·с).

Изменением вязкости при хранении смолы можно характеризовать стабильность смолы. Из данных в табл. 2 видно, что в течение гарантийного срока хранения (6 мес.) происходит практически удвоение вязкости смолы. Это является признаком высокой стабильности смолы. Исследование некоторых лабораторных и промышленных партий клея ДФК-I4 показывает, что смола не теряет гомогенности в течение длительного времени и физико-механические свойства клеевых соединений незначительно зависят от вязкости и возраста смолы. Ранее нами показано, что даже при I0-кратном увеличении вязкости смолы в течение двух лет хранения физико-механические свойства клееной древесины не ухудшаются [7].

Содержание непрореагировавшего фенола. Данные литературы доказывают, что все фенолрезорциновые смолы для клееных деревянных конструкций содержат свободный фенол. При получении в первой стадии конденсации оксиметилфенолов часть фенола остается свободной. Его содержание зависит в основном от молярного соотношения фенола и формальдегида. При эквимолекулярном соотношении и температуре реакции 60 - 70 °С продукт содержит около 20 % непрореагировавшего фе-

нола. Во время сополиконденсации резорцина и оксиметилфенолов количество свободного фенола практически не уменьшается. Снижение содержания последнего происходит практически только за счет разбавления реакционной смеси резорцином и растворителями. Таким образом можно получить фенолрезорциновую смолу с содержанием свободного фенола около 10-12 %. Это содержание можно в некоторой степени уменьшить, если дополнительно проводить конденсацию оксиметилфенолов при повышенной температуре (например, при 90 °С). Однако в этом случае образующаяся резольная смола уменьшит возможность образования сополиконденсата во второй стадии конденсации. Выделение фенола из смолы ваакуумной дистилляцией трудно реализуемо, так как усложняется технологический процесс, а при длительной температурной обработке смолы ухудшаются ее свойства. Единственным путем для уменьшения свободного фенола в смоле является увеличение количества формальдегида. При молярных соотношениях формальдегида и фенола 1,2-1,5 содержание несвязанного фенола уменьшается 13 - 6 % соответственно.

В лабораторных партиях смолы ДФК-14 содержание свободного фенола определено в пределах 2,9-3,2 % (см. напр. табл. 1). Благодаря приобретенному опыту производства содержание непрореагировавшего фенола в промышленных партиях регулярно составляет не более 3 %, часть из которого (в пересчете на смолу 0,5-0,6 %) приходится на перегоняющиеся с водяным паром фенольные соединения в алкилрезорцинах, регламентирование содержания которых поэтому очень важно.

Характеристика отвердителя-наполнителя. В принципе для отверждения смолы ДФК-14 применимы различные формальдегидсодержащие отвердители. При этом надо исходить из необходимого для отверждения количества формальдегида. Активность параформальдегида зависит от его растворимости в клее, молекулярной массы и химической структуры, а также от гранулометрического состава отвердителя.

Применяемый технический анализ порошкообразного отвердителя-наполнителя, состоящего из параформальдегида и древесной муки, не в состоянии определить его активность. Это связано с неопределенностью структуры параформальдегида. Определение времени гелеобразования клея ДФК-14 по-

Таблица 3

Влияние количества отвердителя на свойства клея ДФК-I4

Наименование показателя	Количество отвердителя (вес.ч.) на I00 вес. ч. смолы						
	8	9	I0	II	I2	I3	I4
Время гелеобразования клея при 25 °С, мин	I65	I5I	I47	I43	I40	I34	I29
Прочность на сдвиг (МПа) после выдержки							
при 20 °С 24 часа	I0,7 / 7,4-I6,2	I0,7 / 9,2-II,8	II,I / 9,6-I3,8	I5,2 / I5,I-I7,0	I2,0 / 9,3-I3,7	I4,4 / 7,I-2I,I	I3,4 / I2,5-I4,7
при 20 °С 7 суток	I4,8 / I4,0-I6,4	I4,7 / I3,0-I7,7	I5,4 / I3,9-I7,8	I0,5 / 7,3-I3,8	I4,0 / I0,5-I6,0	I7,6 / I2,2-24,4	I2,8 / 9,4-I6,3
при 20 °С 28 суток	I5,7 / I2,2-I7,7	I5,5 / I2,8-I6,7	I5,2 / I4,7-I5,9	I3,8 / II,2-I7,6	I4,4 / II,5-I6,8	I3,4 / I0,3-I9,3	I6,8 / I4,9-I9,7
при 20 оС 24 часа и при 60 °С 24 часа	I6,2 / 9,8-2I,0	I3,4 / I0,3-I9,3	I3,5 / I2,2-I5,9	I4,0 / 8,7-I6,2	I4,4 / II,5-I6,8	I4,5 / 8,8-20,5	I8,4 / I0,7-24,6
I цикл (48 часов в воде + 6 часов кипячения)	I5,0 / I3,9-I6,0	I2,2 / 8,I-I4,0	II,0 / I0,3-II,7	I4,4 / 9,2-I7,8	I3,8 / I2,4-I7,6	8,6 / 6,6-9,7	I2,5 / 9,9-I4,6
3 цикла	I4,7 / I2,7-I6,3	I0,5 / 7,0-I3,9	I4,4 / I3,0-I5,8	I3,2 / I0,7-I6,4	I2,7 / 9,I-I6,I	I3,7 / I3,I-I4,4	I3,8 / II,7-I7,0
5 циклов	I3,8 / I0,I-I8,0	I4,0 / II,I-I4,9	I3,4 / II,9-I5,4	II,8 / 8,4-I5,0	I3,0 / I0,I-I6,7	I2,8 / 9,9-I5,9	I4,6 / I3,7-I5,9

казывает, что для обеспечения оптимальных технологических свойств необходимо применение сравнительно малоактивного параформальдегида (марка А ТУ 6-05-930-78) [7].

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что регулирование жизнеспособности клея изменением количества отвердителя в сравнении с количеством щелочи (табл. 2) является малоэффективным. Также видно, что окончательные физико-механические свойства в определенном пределе не зависят от количество отвердителя. Однако для обеспечения необходимой скорости отверждения целесообразно применять 10-12 вес. частей отвердителя (содержание едкого натра в смоле 1,02 %). Это количество отвердителя обеспечивает полное структурирование клея при комнатной температуре также при уменьшении содержания щелочи в смоле до 0,67 % [7].

Выводы

1. Изучены свойства алкилрезорцинфенолформальдегидного клея ДФК-14, применяемого для производства деревянных несущих конструкций повышенной водостойкости.

2. Обсуждена роль растворителя в клее и приведен оптимальный состав используемого растворителя.

3. Показано влияние содержания щелочи в смоле и количества отвердителя на жизнеспособность и физико-механические свойства клея и выведены их оптимальные количества.

4. Выяснены вопросы обеспечения оптимальной вязкости смолы и стабильности при хранении.

5. Показано, что смола ДФК-14 отличается низким содержанием свободного фенола.

Работа выполнена под руководством П.Г. Кристьянсона.

Литература

1. Kreibich R.E., Freeman H.G., Baxter G.F. Method of producing an ortho-directed phenolic resin by condensing phenol and HCHO in the presence of a bivalent metal ion and then adding resorcinol, and the resultant product. U.S. Patent N 3 422 068, 1969.

2. Hesse W., Sattelmeyer R., Teschner E. Kunstharzbindemittel, ihre Verwendung von Schleifmitteln, sowie die herstellten Schleifmittel. Europ. Pat. N 9 519, 1980.

3. Фрейдин А.С. Свойства современных клеев для деревянных клееных конструкций. - Деревообрабатывающая промышленность, 1980, № 9, с. 17.

4. Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р., Старкопф Ю.А., Кёэзель А.Ф. Алкилрезорциновые клеи ДФК для склеивания древесины. - Деревообрабатывающая промышленность, 1980, № 9, с. 19.

5. Руководство по изготовлению и контролю качества деревянных клееных конструкций. М., Стройиздат, 1982, с. 7.

6. Клей ДФК-14Р. Технические условия ТУ 223 ЭССР 41-82.

7. Кристьянсон П.Г., Кёэзель А.Ф. Изучение технологических и физико-механических свойств алкилрезорцинфенолформальдегидного клея ДФК-14. - Исследование зависимости прочности деревянных конструкций от технологии их изготовления. М., ВНИИИС Госстроя СССР, 1982, с. 80.

A. Köösel

Alkylresorcinol-Phenol-Formaldehyde Adhesive Resin for the Production of Laminated Wooden Constructions

Summary

Properties of the alkylresorcinol-phenol-formaldehyde adhesive resin DFK-14 for manufacturing wooden carrying constructions of increased weather-resistance have been studied. Optimum composition of the solvent is recommended, the influence of the amount of alkali and hardener on the properties of the resin and of the adhesive is studied. Problems of ensuring the optimum viscosity of the resin and its stability during the storage are discussed.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 674.815+678.632

П.Г. Кристьянсон, Р.А. Рейска,
К.Ю. Сиймер

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В нашей стране начинает развиваться строительство деревянных панельных домов. В Эстонской ССР для этой цели будет построен комбинат в г. Пярну, в состав которого войдет завод древесностружечных плит (ДСП).

В СССР выпускаются ДСП на основе карбамидформальдегидного связующего и до сих пор используются в основном в производстве мебели. ДСП для домостроения должны отвечать специальным техническим и эксплуатационным требованиям, поэтому только незначительное количество от их общего выпуска нашло применение в строительстве [1].

В развитых капиталистических странах Европы, в США и Канаде объем производства ДСП строительного назначения быстро увеличивается. Так, например, в Скандинавских странах в строительстве используется более 60 % от общей продукции ДСП [2]. Распространяются также новые виды строительных ДСП – плиты из крупноразмерной стружки (вафельные) и плиты из ориентированной стружки (OSB), которые обладают повышенными механическими свойствами [3].

Основным связующим при изготовлении ДСП строительного назначения являются фенолформальдегидные (ФФ) смолы, гарантирующие высокую водо- и атмосферостойкость плит [4, 5]. Строительные плиты с меламинкарбамидформальдегидным связующим недостаточно атмосферостойки и более токсичны [6]. Исследовано также применение в качестве связующего ДСП изоцианатных смол [7].

Исследования в НИИдреве и в ЛТА им. С.М. Кирова показали, что из отечественных ФФ смол для изготовления ДСП наиболее подходит смола СФЖ-3014 (ГОСТ 20907-75), которая

при сравнительно высокой концентрации (45–49 %) обладает приемлемой вязкостью (I7–I9 с по ВЗ–4), наибольшей скоростью отверждения и минимальным выделением вредных летучих веществ [3]. Высокая скорость отверждения по сравнению с другими ФФ смолами обусловлена большим содержанием реакционноспособных оксиметильных групп.

Древесные плиты и фанера на основе смолы СФЖ-30I4 разрешены Минздравом СССР для применения в гражданском и жилищном строительстве [8].

Свойства ДСП плотностью 700–750 кг/м^3, полученных в лабораторных условиях при использовании смолы СФЖ-30I4, приведены в табл. I.

Таблица I

Свойства древесностружечных плит со смолой СФЖ-30I4

Условия изготовления			Свойства плит				Литература
температура плит пресса, °С	продолжительность прессования, с/мм	расход смолы, % от абс. сухой древ.	предел прочности при стат. изгибе, МПа	предел прочности при раст. перп. пласти, МПа	разбухание, %	водопоглощение, %	
I80	30	I2	26,I	0,5I	2I,0	-	[9]
I80	30	-	26,9	0,52	I9,2	57,9	[I0]
I80	36	I0	24,0	0,63	25,0	64,0	[II]
-	-	I0	I8,5	0,52	23,6	73,I	[I2]
-	-	I0	2I,8	0,49	24,0	60,6	[I3]

Из табл. I видно, что плиты с ФФ связующим обладают сравнительно высоким разбуханием и водопоглощением, так как высокая щелочность смолы повышает гидрофильность древесных частиц. Несмотря на это образовавшиеся между древесными частицами клеевые соединения под воздействием воды не разрушаются и плиты сохраняют механическую прочность.

ВНИИдревом разработана технология производства ДСП с ФФ смолой СФЖ-30I4 для ограждающих конструкций деревянных панельных домов и проведены опытные выработки, но производство плит не налажено. Одной из причин является низкая про-

изводительность оборудования из-за низкой скорости отверждения ФФ смол.

Для ускорения отверждения используются высокие температуры прессования (180–220 °С), однако при приемлемой в производственных условиях продолжительности прессования (14–20 с/мм) во внутренних слоях плит температура не превышает 105 °С [14]. В таких условиях отверждение смолы происходит не полностью, что значительно снижает механические показатели и водостойкость ДСП.

Продолжительность горячего отверждения ФФ смол можно сократить применением различных ускорителей [15]. Целью данной работы было исследование свойств ДСП, изготовленных с ФФ смолой СФЖ-3014, модифицированной алкилрезорциновой смолой типа ДФК.

Методика исследования. В лабораторных условиях были изготовлены трехслойные ДСП, толщиной 17 мм и средней плотностью 700 кг/м^3. Смола СФЖ-3014 была получена из ПО "Сланцехим". Расход смолы составлял 13 % от абсолютно сухого вещества стружки для наружных слоев и 10 % для внутренних слоев.

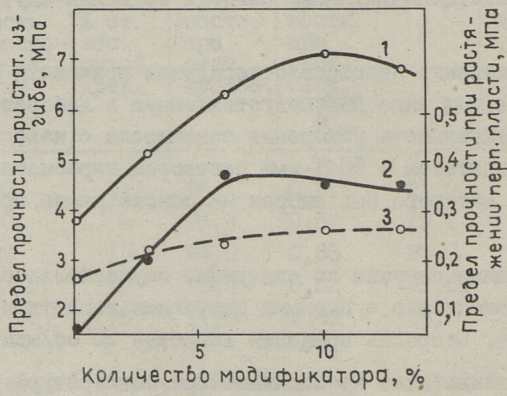
Для ускорения процесса отверждения применяли алкилрезорциновую смолу типа ДФК, изготовленную в лабораторных условиях. Эффективность ускорения сравнивали с известным зарубежом ускорителем – 50 %-ным раствором карбоната калия [4], расход которого был выбран на основе ранее проведенных опытов.

Смешивание стружки со связующим осуществлялось в горизонтальном смесителе с парными винтовыми лопастями в течение 15 минут. Скорость вращения лопастей 25 об/мин.

Прессование плит проводилось при температуре 200 °С в гидравлическом прессе с электрическим обогревом. Размеры плит пресса 300х300 мм. Максимальное давление прессования 1,5 МПа. Снятие давления осуществлялось по ступенчатому режиму (фиг. 1).

Испытание ДСП было проведено в соответствии с ГОСТом 10632-77 за исключением размеров образцов при определении разбухания, водопоглощения и предела прочности при статическом изгибе. Ввиду малых размеров изготовленных плит рас-

Фиг. 1. Диаграмма прессования.



Фиг. 2. Влияние количества модификатора на механические свойства плит:
1 – предел прочности при статическом изгибе (при продолж. прессования 14 с/мм),
2 – предел прочности при статическом изгибе после кипячения,
3 – предел прочности при растяжении преп. пласти.

стояние между опорами при определении прочности при статическом изгибе составляло 100 мм. Размеры образцов при определении разбухания и водопоглощения были 50х50 мм.

Для характеристики водостойкости плит определяли прочность при статическом изгибе после двухчасового кипячения образцов.

Обсуждение результатов. Исследование начали с определения минимально необходимой продолжительности прессования плит при использовании смолы СФЖ-3014. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства древесностружечных плит со смолой СФЖ-3014 при разной продолжительности прессования

Продолжительность прессования		Предел прочности при статическом изгибе, МПа		Предел прочности при растяжении перп. пласти, МПа	Разбухание, %	Водопоглощение, %
мин	с/мм	сухих образцов	после кипячения			
8	27	19,4	7,2	0,51	22,1	68,8
6	20	15,6	6,1	0,40	22,4	73,8
4	14	3,8	2,6	0,05	23,1	90,4
ПФ-ВБ-Б		20,0	7,0	0,40	10,0	-
V 100		22,0	-	0,45	14,0	-

Для сравнения представлены нормативные показатели плит по ТУ 13-548-80 марки ПФ-ВБ-Б (разработаны ВНИИдревом для домостроения) и плит марки V 100, выпускаемых за рубежом на ФФ связующем [14].

Из таблицы видно, что продолжительность прессования 14 с на единицу толщины плиты при использовании смолы СФЖ-3014 недостаточна. При такой продолжительности смола во внутренних слоях не успевает отвердиться и плиты после прессования имеют тенденцию к расслоению. Особенно малую величину имеет показатель предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти, который в наибольшей степени характеризует прочность клеевых соединений во внутренних слоях плиты.

При продолжительности прессования 20 с/мм расслоения не наблюдается, но степень отверждения смолы во внутренних слоях все еще недостаточна, на что указывают сравнительно низкие качественные показатели плит. Удовлетворительных качественных показателей можно достичь только при продолжительности прессования 27 с/мм.

Высокие разбухание и водопоглощение по сравнению с нормативными для марок ПФ-ВБ-Б и V I00 вызваны тем, что плиты изготовлены без специальных гидрофобных добавок. Но они не превышают показателей других исследователей (таблица I).

Далее было исследовано влияние количества модификатора типа ДФК на качество ДСП, изготовленных со смолой СФЖ-3014. Результаты представлена на фиг. 2 и в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Разбухание и водопоглощение древесностружечных плит при разных количествах модификатора (продолжительность прессования I4 с/мм)

Показатели	Количество модификатора, %				
	0	3	6	I0	I3
Разбухание, %	23,I	20,6	I8,9	I9,5	I8,8
Водопоглощение, %	90,4	83,2	77,2	77,2	74,5

Таблица 4

Свойства древесностружечных плит при разных количествах модификатора (продолжительность прессования 27 с/мм)

Показатели	Количество модификатора, %				
	0	3	7	I0	I3
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	I9,4	I9,5	20,3	22,2	23,5
Предел прочности при статическом изгибе после кипячения, МПа	7,2	8,2	8,4	8,5	9,2
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,5I	0,6I	0,62	0,7I	0,70
Разбухание, %	22,2	2I,0	20,4	2I,0	2I,3
Водопоглощение, %	68,8	67,8	68,7	65,2	63,3

Таблица 5

Свойства древесностружечных плит со смолой СФЖ-3014 с ускоряющими модификаторами при разных продолжительностях прессования

Показатель	Продолжительность прессования		СФЖ-3014 без добавок	СФЖ-3014 с модификаторами		
	мин	с/мм		ДФК	K_2CO_3 (50 %-ный раствор)	ДФК + K_2CO_3 (50 %-ный раствор)
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	8	27	19,4	22,8	21,3	22,9
	6	20	15,6	19,8	19,6	20,1
	4	14	3,8	11,2	7,6	18,8
Предел прочности при статическом изгибе после кипячения, МПа	8	27	7,2	9,2	7,7	12,1
	6	20	6,1	9,0	9,0	9,8
	4	14	2,6	6,2	3,5	9,2
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	8	27	0,51	0,65	0,60	0,75
	6	20	0,40	0,56	0,50	0,52
	4	14	0,05	0,33	0,10	0,39
Разбухание, %	8	27	22,1	19,2	18,4	17,6
	6	20	22,4	19,0	16,4	16,7
	4	14	23,1	24,0	17,0	19,9
Водопоглощение, %	8	27	68,8	66,0	69,5	63,0
	6	20	73,8	70,4	69,4	69,0
	4	14	90,4	91,6	80,2	77,2

Полученные данные показывают, что максимальная прочность при статическом изгибе достигается при расходе модификатора 10-13 % и максимальная прочность при растяжении перпендикулярно пласти при расходе модификатора 6-10 %. Разбухание снижается заметно уже при 3-6 %-ном количестве модификатора и в дальнейшем мало изменяется. Водопоглощение показывает некоторую тенденцию к снижению до максимальной дозировки.

Исходя из вышеизложенного, для проведения дальнейших исследований было выбрано количество модификатора 10 % от общего расхода связующего.

В таблице 5 приведены данные по изучению влияния модификаторов типа ДФК и карбоната калия на свойства ДСП, со смолой СФЖ-3014 при разных продолжительностях прессования.

Анализ данных табл. 5 позволяет сделать вывод, что при применении ускоряющих модификаторов можно получить качественные ДСП при малых продолжительностях прессования, в то время как плиты со смолой СФЖ-3014 без модификаторов имеют низкие показатели.

Более эффективным модификатором является алкилрезорциновая смола типа ДФК, влияние которой на процесс отверждения объясняется реакцией сополиконденсации, в ходе которой оксиметильные группы фенольной смолы реагируют с высокореактивными резорциновыми ядрами [15]. Ускоряющее действие карбоната калия выражается в меньшей степени и объясняется некоторыми исследователями повышением щелочности смолы 14. Однако проведенные нами исследования скорости гелеобразования смолы СФЖ-3014 при 100 °С с разным содержанием щелочи этого не подтвердили.

Наиболее высокие результаты получены при совместном применении алкилрезорциновой смолы и карбоната калия. Комбинирование этих ускорителей позволяет получить плиты удовлетворительного качества при продолжительности прессования 14 с/мм, что соответствует передовым нормам "Союзнаучплитпрома" при прессовании плит с карбамидформальдегидным связующим при температуре 200 °С (12-15 с/мм). Это значительно превышает достигнутый в настоящее время средний уровень на отечественных предприятиях (16-33 с/мм).

Выводы

I. Изучены свойства древесностружечных плит, изготовленных при разных продолжительностях прессования с фенолформальдегидной смолой СФЖ-3014, модифицированной алкилрезорциновой смолой типа ДФК и 50 %-ным раствором карбоната калия.

2. Установлено ускоряющее действие алкилрезорциновой смолы типа ДФК, что позволяет сократить продолжительность прессования древесностружечных плит в I,5 раза.

3. Определено оптимальное количество алкилрезорциновой смолы типа ДФК в качестве ускорителя - I0 % от суммарного расхода смолы.

4. Наибольший эффект ускорения установлен при совместном использовании алкилрезорциновой смолы типа ДФК и 50 %-ного раствора карбоната калия. Это позволяет сократить продолжительность прессования в 2 раза и обеспечить удовлетворительное качество древесностружечных плит при продолжительности прессования I4 с/мм.

Литература

I. Зеленов Э.А., Пучков О.Д. Совершенствование поставки и улучшение использования древесных плит.- Деревообраб. пром., I984, № I, с. I8-I9.

2. Бессонов В.А. Промышленность древесностружечных плит в I977 году. - М., I978.

3. Завражнов А.М., Рябков В.М., Татарчук Г.М., Ковальский М.В. - Развитие производства плит из крупноразмерной ориентированной стружки. - Обз. инф. Плиты и фанера, I983, вып. I0, с. I-3I.

4. Schmidt-Hellerau Ch. Spanplatten im Klimatest. - Holz-Zbl., 1974, Bd. 100, N 146, S. 2084-2086.

5. Froede O. Leime und Bindemittel für Holzwerkstoffe. - Holz-Zbl., 1975, Bd. 101, N 124, S. 1607-1608.

6. Jellinek K., Müller R. Spanplatten

mit Phenol- u. Aminomischharzbindung. - Holz-Zbl., 1977, Bd. 103, N 13, S. 197-198.

7. Gallagher J.A. Urethane bonded particleboard. - Forest Products Journal, 1982, vol. 32, N 14, p. 26-33.

8. Минздрав СССР. Дополнение к перечню полимерных материалов и изделий, разрешенных к применению в строительстве. - М., 1981, с. 31.

9. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Васильев В.В. Древесные плиты на основе фенолформальдегидной смолы и лигносульфоната. - НТРС. Плиты и фанера, 1983, вып. 9, с. 10-12.

10. Эльберт А.А., Коврижных Л.П. Атмосферостойкие древесностружечные плиты. - Обз. инф. Плиты и фанера, 1982, вып. 9, с. 23-36.

11. Разиньков Е.М. Биозащита древесностружечных плит. - Экспресс-инф. Плиты и фанера, 1982, вып. 10, с. 9.

12. Говыркин Б.А., Маслакова Е.А., Каплунова О.Е. Огнезащита неорганическими антипиренами древесностружечных плит на фенолформальдегидном связующем СФЖ-3014. - Вопросы производства древесных плит. ВНИИдрев, 1979, с. 61-67.

13. Говыркин Б.А., Маслакова Е.А., Каплунова О.Е. Способы огнезащиты древесностружечных плит. - Экспресс-инф. Плиты и фанера, 1982, вып. 11, с. 8-11.

14. Knop A., Scheib W. Chemistry and application of phenolic resins. Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269 p.

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

P. Christjanson
R. Reiska
K. Siimer

Modified Phenol-Formaldehyde Resins in Manufacturing Particle Boards

Summary

Properties of the particle boards, prepared by using phenol-formaldehyde resol SFG-3014 modified with alkyl-resorcinol resin of the type DFK and with 50 %-solution of potassium carbonate, have been studied. The optimum quantity of the DFK resin as an accelerator to achieve the 1.5-fold reduction of pressing time at 200 °C was determined. The 2-fold reduction was gained by combining the both modifiers and the pressing time of 14 s/mm thickness was achieved.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 634.0.824.7:634.0.812.7

Ю.-А.А. Старкопф

О СВЯЗИ ПРОЧНОСТЕЙ ДРЕВЕСИНЫ И КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ

Прочность клеевого соединения является важнейшей характеристикой при производстве клеев и различных клееных изделий, а также при разработке новых клеев. При изготовлении клееных деревянных несущих конструкций она имеет особое значение, являясь основным численно проверяемым показателем, на основе которого гарантируется качество и надежность изготовляемой продукции.

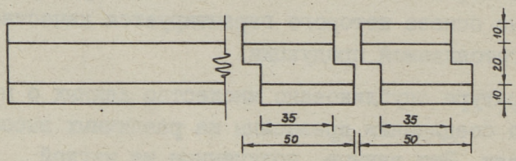
В литературе опубликовано множество данных о прочности клеевого соединения древесины на различных высококачественных клеях. Эти данные, полученные на мягкой (обычно сосна) или на твердой породе (обычно дуб) имеют, хотя отмечено разрушение преимущественно по древесине, колебания в больших пределах. Для сосны прочность клеевого соединения колеблется от 5 до 10 МПа, а для дуба от 10 до 18 МПа. Такое колебание результатов может быть вызвано различными причинами - неоднородностью древесины и клея, технологией склеивания, методикой испытания.

Прочность клеевого соединения лимитируется тремя факторами - когезионной прочностью клея, прочностью древесины и адгезионной прочностью. В данном сообщении более подробно рассматривается вопрос о взаимной связи прочностей древесины и клеевого соединения при самом благоприятном случае - при разрушении клеевого соединения по древесине.

Экспериментальная часть. Для оценки прочности древесины проводили ряд экспериментов в условиях, аналогичных испытанию клеевого соединения. При лабораторном определении прочности склеивания древесины склеивают в прессе две рейки и после отверждения клея вырезают образцы соответ-

ствующих размеров. В данной работе изготовили аналогичные образцы из трех реек с расчетом, что в плоскости сдвига вместо клеевого шва оказалась бы цельная древесина (фиг.I). Материалом служили рейки из дуба, используемые нами в исследованиях прочности склеивания. Вырезанные образцы нумеровали и испытывали по двум разным методикам. Из каждой рейки получили 8 образцов. Образцы с четными номерами испытывали по методике США (ASTM 0905-419), а нечетные по методике, разработанной в ТПИ [I, 2]. Полученные результаты представлены в табл. I.

Обсуждение результатов. Полученные данные подтвердили большое варьирование прочности древесины. Целесообразно рассматривать отдельно варьирование в пределах одной рейки и общее варьирование всех определений.



Фиг. 1. Образцы для определения прочности древесины.

Из результатов статистического анализа (см. табл. 2) видно, что варьирование прочности в пределах одной рейки в среднем в I,3 раза меньше, чем варьирование средней прочности отдельных реек и примерно в I,5 раза меньше, чем общее варьирование всех определений. Такие соотношения коэффициента вариации были получены как по методике ТПИ, так и по методике США. Полученное свидетельствует о том, что обе методики испытания достаточно хорошо определяют прочность образца, а разброс результатов вызван в основном неоднородностью древесины.

В расчетах варьирования нужно учитывать большое влияние случайных, грубых отклонений. В табл. I прочность рейки № 8 оказалась по обеим методикам значительно ниже остальных и в дальнейшие расчеты не включалась. Это относительно мало отразилось на значении средней прочности, но заметно уменьшило общий коэффициент вариации (табл. I, строки I и 2).

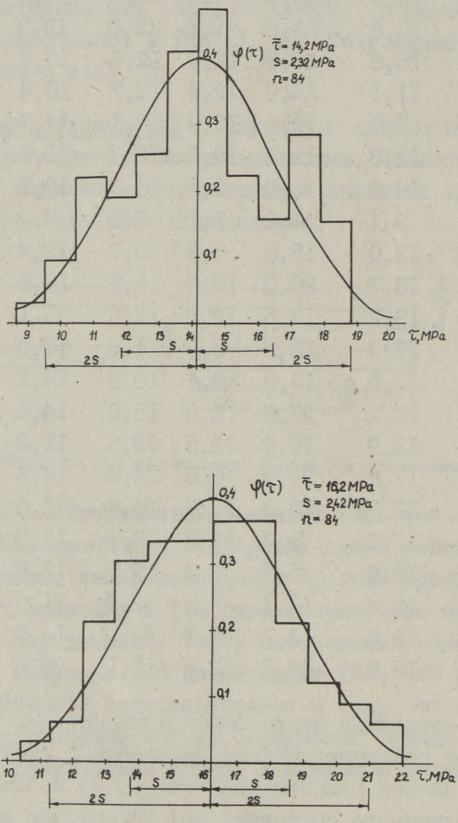
Таблица I

Прочность древесины на сдвиг

№ опыта (рейки)	Испытано по методике ТПИ				Испытано по методике США			
	$\bar{\tau}$, МПа	$\tau_{мин}$, МПа	$\tau_{макс}$, МПа	ν, %	$\bar{\tau}$ МПа	$\tau_{мин}$, МПа	$\tau_{макс}$, МПа	ν, %
I	I7,8	I6,9	I8,7	4,6	I6,2	I4,0	I7,8	I0,8
2	2I,I	I8,8	23,6	9,8	I5,8	I3,3	I7,5	I2,2
3	I8,4	I6,6	20,9	I2,0	I2,6	I0,7	I5,5	I6,7
4	I3,5	II,I	I4,9	I2,6	I2,7	I0,4	I5,I	I8,8
5	I6,9	I5,7	I9,6	I0,9	I7,I	I4,7	I8,5	9,8
6	I4,2	I2,8	I5,6	I0,I	I3,7	II,5	I5,0	II,2
7	I5,8	I4,6	I6,7	5,8	II,3	I0,I	I2,0	8,9
8	8,7	8,I	9,2	5,I	7,5	7,2	7,7	3,4
9	I4,8	I3,0	I5,8	8,3	I3,7	I2,4	I4,8	8,5
I0	I7,4	I5,7	20,0	I0,6	I6,5	I3,6	I7,9	II,8
II	I5,2	I3,2	I7,5	I2,9	I2,6	II,0	I3,7	II,7
I2	I7,8	I7,0	I8,8	5,3	II,6	I0,0	I2,5	I2,2
I3	I3,6	I2,5	I5,0	9,4	I6,9	I4,I	I8,5	I2,I
I4	I7,5	I7,I	I7,8	2,0	I5,8	I4,6	I7,I	6,6
I5	I6,4	I3,9	I8,9	I2,5	I3,6	II,8	I4,8	I0,4
I6	I8,4	I7,6	20,9	8,8	I5,0	I4,6	I6,4	6,0
I7	I5,5	I3,8	I8,2	I2,3	I4,4	I0,8	I6,4	I7,3
I8	I4,2	II,8	I5,7	I4,8	I4,3	I3,7	I5,0	5,2
I9	I5,5	I3,9	I6,6	9,4	I5,5	I3,8	I8,0	I2,7
20	I5,4	I5,4	I7,I	7,8	I2,2	II,0	I3,0	7,5
2I	I3,I	II,5	I3,7	8,I	I4,7	I4,0	I5,5	4,8
22	I6,6	I3,8	I8,8	I2,6	I0,I	9,6	II,7	8,2

При сравнении между собой двух методик получено значительное различие средних прочностей. Полученное согласуется с нашими ранними данными [I, 2] и объясняется различием напряженного состояния при нагружении по разным методикам. Распределение прочности по обеим методикам оказалось близким к нормальному закону распределения (фиг. 2). Разброс результатов, характеризуемый коэффициентом вариации, у обеих методик приблизительно одинаков, но некоторое преимущество имеет методика ТПИ. При сравнении значений прочностей для одной рейки между двумя методиками тесной

корреляции не наблюдалось. Это объясняется тем, что при испытании образцы находятся в разных напряженных состояниях (плоскость сдвига сжата (методика ТПИ) или растянута (методика США). Это по-разному влияет и на получаемые результаты. Для получения более полной характеристики прочности целесообразно провести испытания по обеим методикам.



Фиг. 2. Распределение прочности древесины:
1 – по методике США,
2 – по методике ТПИ.

Таблица 2

Статистические параметры для определений прочности древесины (по табл. I)

№	Рассматриваемый показатель	Статистические параметры				Кол-во точек	Учитываемые опыты
		для метода ТПИ		для метода США			
		$\bar{x}$	v_x, %	$\bar{x}$	v_x, %		
I.	τ (прочность отдельных определений), МПа	I5,8	I8,I	I3,8	I9,2	88	все опыты
2.	τ (прочность отдельных определений), МПа	I6,2	I5,0	I4,2	I6,4	84	все кроме № 8
3.	$\bar{\tau}$ (средние для отдельных реек), МПа	I6,2	I2,3	I4,2	I3,4	84	те же
4.	v (коэффициенты вариации для отдельных реек), %	9,6	33,6	I0,6	35,7	84	те же

Вышеприведенные обстоятельства нужно учитывать и при определении оценки результатов прочности склеивания. При разработке новых видов клеев обычно нужно проводить испытания при разных режимах и возрастах, что требует большого количества образцов. Образцы, подлежащие одновременному испытанию, выбираются из изготовленного общего количества случайно и обычно относятся к разным заготовкам. Таким образом, ожидаемое значение коэффициента вариации должно быть не только больше среднего коэффициента вариации для отдельных реек (получено нами v = I0 %), но может, в зависимости от сделанного выбора образцов, быть больше общего коэффициента вариации (нами получено v = I5 %). Так, например, при испытании в одной серии образцов из 2 и 2I рейки можно получить прочность от II,5 до 23,6 МПа. Для общего (достаточно большого) объема можно ожидать значение коэффициента вариации, близкое к полученному нами (v = I5 %). Приведенные значения согласуются с представленными в литературе данными о варьировании прочности склеивания древесины [3, 4, 5 и др.].

При испытании клеевого соединения нужно учитывать, что образец состоит из двух реек, прочность которых является случайной величиной. Разрушение образца происходит по более слабой части. Следовательно, для клеевого соединения можно ожидать, что распределение его прочности имеет некоторую ассиметрию в отрицательную сторону. Точную величину ассиметрии трудно предсказать, так как нужно учитывать усиливающее влияние более прочной доски, что в практике и наблюдается (см. рис. 4.2 в [3]).

Учитывая большое варьирование прочности древесины, данные о прочности склеивания без соответствующих данных об использованной древесине являются необоснованными. Этот вопрос осложняется, когда нужно оценивать влияние различных режимов ускоренного старения или сравнивать разные клеи. При этом весьма трудно оценить, какая доля из изменений прочности клеевого соединения является случайной, а какая относится к изменению прочности древесины и клея.

В приведенных обсуждениях не рассматривалось влияние клея, но это не значит, что прочность клея не нужно учитывать. Исследование прямого влияния когезионной прочности клея на прочность клеевого соединения затруднено. В [3] показано, что прочность клея при растяжении на тонких пленках значительно больше прочности объемных образцов. Однако определение прочности при сдвиге на пленках клея является весьма проблематичным. Во шве, где клей находится в пленкообразном виде, нужно дополнительно учитывать и влияние древесины на структурирование клея. На основе исследования прочности объемных образцов клея при сдвиге можно лишь предполагать, что когезионная прочность качественных резорциновых, алкилрезорциновых и фенольных клеев в клеевом шве примерно в 1,5-3 раза больше прочности древесины. Таким образом, в нормальных условиях прочностные показатели клея не являются основной причиной разрушения соединения. Это подтверждается картинами разрушения. Однако, учитывая ответственность конструкции и условия эксплуатации, нужно иметь достаточный запас в прочности самого клея. Для оценки прочности клея определение прочности клеевого соединения является малоинформативным. Можно считать, что на сосне проверяется только адгезия при склеивании ос-

новного конструкционного материала, технология склеивания и прочность использованной древесины. На дубе проверяется адгезия при более высоких значениях напряжений и прочность соединения приближается к прочности клея. Но для получения более полной оценки клея необходимо применять исследования на отлитых образцах из клея. В этом отношении нужно отметить недостаток существующих стандартов - экспериментально проверяется только прочность склеивания древесины, прочность древесины учитывается лишь косвенно, а прочность самого клея не проверяется.

Выводы

1. Рассмотрены разные аспекты о связи между прочностями древесины и клеевого соединения.

2. Определено варьирование прочности древесины.

3. Показана связь между варьированием прочности древесины и варьированием прочности клеевого соединения.

4. Показана важность применения методов исследования прочности клея на отлитых образцах.

Литература

1. Старкопф Ю.А., Кийслер К.Р. Исследование прочности склеевания древесины.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 71-80.

2. Старкопф Ю.А., Йокк Х.А. Исследование напряженного состояния образца при испытании на сдвиг при сжатии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 35-42.

3. Фрейдин А.С., Вуба К.Т. Прогнозирование свойств клеевых соединений древесины. М., Лесная промышленность, 1980.

4. Хрулев В.М. Долговечность клееной древесины. М., Лесная промышленность, 1971.

5. Справочное руководство по древесине. Лаборатория лесных продуктов США. М., 1979.

6. Смирнов Н.В., Дезнин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М., Наука, 1969.

J.-A. Starkopf

On a Correlation between the Strength of Wood and the Strength of Adhesive Joint

Summary

Various aspects concerning relationship between the strength of wood and that of an adhesive joint are discussed. Variation of the strength of wood has been determined from the data obtained by two different experimental methods. A correlation exists between the variations of values of the wood strength and of the adhesive joint strength.

To obtain more profound information about the adhesive resin strength, testing cast resin specimens is suggested in addition to the adhesive joint testing.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 634.0.813.6:620.187

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

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ
Сообщение УП.
Влияние исходной концентрации алкилрезорцинового пропиточного состава на строение модифицированной древесины

Для исследования структурных особенностей древесины после различного рода обработок, которые вызывают изменение ее физикомеханических свойств [1], все чаще применяется сканирующая электронная микроскопия [2; 3].

Ранее с помощью этого метода нами изучены основные закономерности отверждения и характер распределения в капиллярно-пористой системе древесины березы и осины смол ДФК-12 и ДФК-16. Установлено, что структура композиционного материала и его физико-механические свойства определенным образом взаимосвязаны [4; 5].

Целью настоящей работы было изучение строения древесины, модифицированной смолой ДФК-20, в зависимости от исходной концентрации пропитывающего состава.

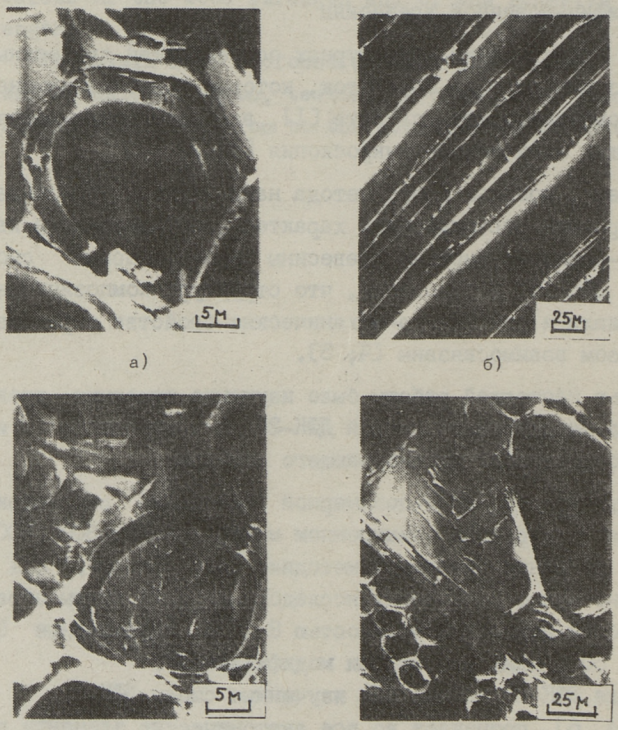
Структура древесно-полимерной композиции рассматривалась на сканирующем электронном микроскопе BS-300 (ЧССР, "Тесла") по ранее описанной методике [6]. Причем, для электронно-микроскопических исследований были взяты образцы березовой древесины влажностью 8-10 %, пропитанные 5, 10, 30 и 60 %-ными растворами модификатора[x].

Смола ДФК-20 также, как изученные смолы ДФК-12 и ДФК-16 [4, 6], проникает во все анатомические элементы дре-

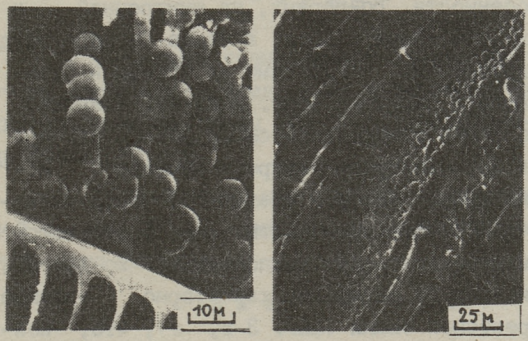
[x] Пропиточные составы изготовлены сотрудниками лаборатории сланцехимического синтеза К.Р. Кийслер и Т.Ф. Сюльд; модифицирование осуществлено ст. преподавателем кафедры деревообработки М. Р и й с т о п по методике, описанной в работе [7].

весины. При концентрации растворов 5 и 10 % в основном происходит пропитка стенок древесных клеток (фиг. 1-а) с образованием пленок на их внутренних поверхностях (фиг. 1-б). При более высоких концентрациях смола ДФК-20 не только пропитывает клеточные стенки, но и отверждается в их полостях (фиг. 1-в, г). Следует отметить, что при исследовании образца промышленной пропитки (исходная концентрация пропиточного состава 30 %) в сосудах и на перфорационных перегородках композиционного материала были обнаружены так называемые шарики (фиг. 2), подобно смолам ДФК-12 и ДФК-16 [4].

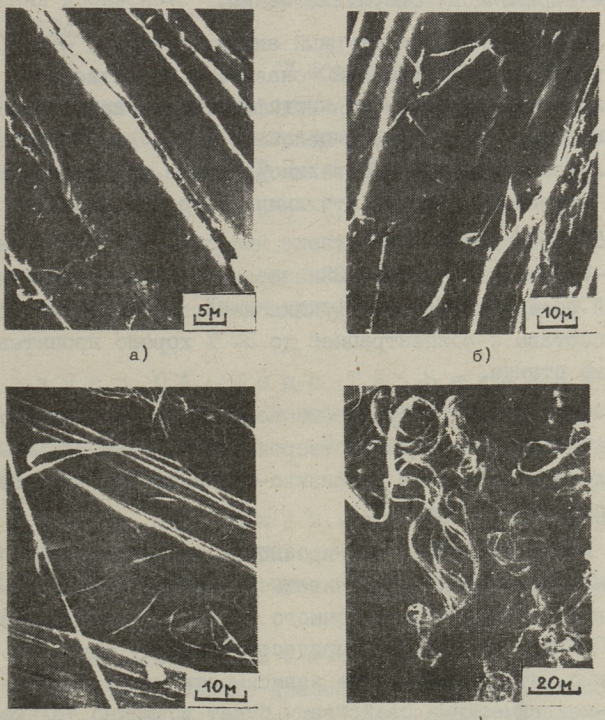
По сравнению с древесиной, пропитанной вышеуказанными смолами, рассматриваемая древесно-полимерная композиция



Фиг. 1. Микрофотографии структур древесины березы, пропитанной растворами смолы ДФК-20 следующих концентраций: а - 5%, б - 10%, в - 30%, г - 60%.



Фиг. 2. Микрофотографии поверхности древесины березы, модифицированной смолой ДФК-20 в промышленных условиях.



а) б)

в) г)

Фиг. 3. Микрофотографии клеточных стенок древесины березы, модифицированной растворами смолы ДФК-20:
а – 10%-ной, б – 30%-ной, в – 5%-ной г – 30%-ной концентраций.

имеет некоторые особенности. Во-первых, на внутренней и внешней поверхностях клеточных стенок, а также на перегородках обнаружены микротрещины, независимо от исходной концентрации пропитывающего раствора (фиг. 3-а, б). Возможно, они образовались во время отверждения смолы ДФК-20 или при подготовке образцов для электронно-микроскопического исследования. Согласно мнению авторов статьи [8], существование трещин в клеточной стенке может быть также результатом повреждения ее субмикроскопических компонентов. Во-вторых, для данного композиционного материала характерно явление фибриллирования древесной ткани (фиг. 3-в, г), что, возможно, связано с присутствием аммиака в пропиточных растворах. Причем, увеличение концентрации последних приводит к более выраженному фибриллированию.

Проведенный структурный анализ показал, что концентрация растворов смолы ДФК-20 оказывает существенное влияние на характер распределения модификатора в капиллярно-пористой системе древесины, а целостность ее лигнин-целлюлозного комплекса и адгезионное взаимодействие между микрофибриллами и матриксом зависят от химического состава и проникающей способности смолы.

Растворы смолы ДФК-20 в пределах исследованных концентраций обладают хорошей проникающей способностью: пропиточные составы с концентрацией до 30 % хорошо пропитывают клеточные стенки.

Выявленные структурные особенности в зависимости от исходной концентрации растворов смолы ДФК-20 должны оказать определенное влияние на физико-механические свойства модифицированной древесины.

Можно полагать, что прочность на сжатие вдоль волокон должна существенно увеличиваться уже при относительно низких концентрациях пропиточного раствора, а модифицирование 10-30 %-ными растворами придаст материалу хрупкость. Естественно, что установление зависимости между строением и физико-механическими свойствами будет возможно только после систематического изучения прочностных характеристик композиционного материала с одновременным исследованием структурных особенностей его разрушения.

Выводы

I. С помощью сканирующего электронного микроскопа изучены характер распределения и особенности отверждения алкилрезорциновой смолы ДФК-20 в капиллярно-пористой системе древесины березы.

2. Установлено, что строение древесины, модифицированной смолой ДФК-20, зависит от исходной концентрации пропитывающего состава.

Литература

I. Эриньш П.П. Основные принципы химического модифицирования древесины. - В кн.: Теоретические аспекты модифицирования древесины. Тез. докл. Всесоюзн. конф. Рига, 1983, с. 99-104.

2. Брянцева З.Е., Левина Р.Р., Черная И.И. Применение метода сушки при критической точке при исследовании волокон в растровом электронном микроскопе. - Химия древесины, 1983, № 2, с. 30-37.

3. Хрол Ю.С., Благо Й., Громов В.С. Исследование методом растровой электронной микроскопии структурных изменений березовой древесины в процессе азотнокислой делигнификации. - Химия древесины, 1982, № 6, с. 97-105.

4. Таннер Ю.А., Капс Т.К., Никитченко Л.А. Строение и свойства модифицированной алкилрезорциновыми смолами ДФК древесины. - В кн.: Modyfikacja drewna. Poznan, 1983, cześć I, 200 s.

5. Таннер Ю.А., Никитченко Л.А. Картина распределения полимера в древесины, модифицированной смолами ДФК. - В кн.: Химия и применение фенолальдегидных смол. Таллин, 1982, с. 77-78.

6. Таннер Ю.А., Никитченко Л.А., Каллавус У.Л. Исследование древесины, модифицированной смолами ДФК, с помощью сканирующего электронного микроскопа. - Химия древесины, 1982, № 3, с. 106-110.

7. Рийстоп М.А., Капс Т.К. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение VI. О механической

прочности модифицированной смолами ДФК древесины. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 53-59.

8. Borgin K., Parameswaran N., Liese W. The effect of aging on the ultrastructure of wood. - Wood Sci. and Technol., 1975, vol. 9, N 2, p. 87-98.

J. Tanner
L. Nikitchenko
U. Kallavus

Thermo-Chemical Modifying of Wood VII

Influence of the Initial Concentration of the Impregnation Formulation upon the Structure of Modified Wood

Summary

The structure of wood modified with the alkylresorcinol resin DFK-20 of various concentrations has been studied. It is shown that the initial concentration of resin solutions affects the nature of distribution of the resin in the capillary cavities of the wood fibers.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 678.632:621.693

М.А. Рийстоп

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение УШ

О методике определения истираемости модифицированной древесины шлифовальной шкуркой

Модифицированная древесина (МД) имеет по сравнению с натуральной древесиной (НД) улучшенные свойства. Наряду с другими показателями повышается и износостойкость, которую характеризует истираемость. Для определения истираемости различных материалов имеются различные машины и методы. В докладе Международного комитета по истиранию материалов для полов представлены результаты по определению истираемости машинами 17 типов [1]. Эти результаты были проверены опытами в реальных условиях. Выяснилось, что машины для истирания непригодны при сравнении различных материалов. Сравниваемые с опытами в реальных условиях результаты можно получить лишь для одного типа покрытий для полов. Другими словами, машина для истирания позволяет сравнивать только различные варианты одного и того же материала. Такой же вывод приводится в работе [1], коэффициент корреляции с опытами в реальных условиях был в пределах 0,17-0,92. Следовательно, методики для определения истираемости без указания условий, в которых работает испытуемый материал, не существует.

Целью данной работы является разработка методики для определения истираемости модифицированной алкилрезорциновой смолой ДФК-20 березовой древесины. Этот материал используется для изготовления лыжного канта и истираемость его является основным критерием при нахождении оптимальных режимов термической обработки МД и степени наполнения. Наи-

более близкий к реальным условиям метод определения истираемости для лыжного канта есть истирание на ледовой или снежной дорожке. В ТПИ разработана такая установка и в настоящее время ведутся опыты. Но опыты на ледяной дорожке трудоемки и требуют наличия климатермокамеры. Поэтому параллельно идут и опыты по истиранию шлифовальной шкуркой. Можно предположить, что абразивный износ имеет существенное значение и для лыжного канта. Правильность этого предположения можно проверить после сравнения данных опытов по истиранию на ледяной дорожке и шлифовальной шкуркой.

По известным нам данным для определения истираемости МД использованы машины с вращающимся диском [2] и барабаном [3]. В обоих случаях испытуемые образцы прижимают к шлифовальной шкурке грузами. Различные "шагающие" машины для испытания МД для паркета и узлы трения для подшипников из МД в данном случае не соответствуют реальным условиям работы лыжного канта. Считают, что основное преимущество машины с барабаном в том, что образцы двигаются по так называемому "свежему следу", во время вращения барабана их перемещают и вдоль оси барабана. Такие машины в СССР серийно не выпускаются. Далее мы покажем, что это предположение не всегда верно, поскольку расположение шлифовальных зерен на шкурке носит вероятностный характер, фракционный состав зерен по размерам не совсем однороден, и поэтому режущая способность новой шлифовальной шкурка варьируется в более широких пределах, чем умеренно приработанной. В нашей работе использована машина с вращающимся диском. Направление шлифования вдоль волокон, размер зерен наименьший, такой выбор связан с наиболее вероятными условиями работы лыжного канта. Из работ И.В. Крагельского [4] известно, что радиус диска не влияет на результаты, если радиус превышает ширину образца в несколько раз. Уменьшению размеров зерен препятствует то, что мелкозернистые шкурки очень быстро теряют режущую способность. Это особенно ощутимо при наличии смолистых веществ в древесине. Их в МД достаточно и смола прилипает к шкурке. Близкие к нашим условия рекомендует и ГОСТ 21523.10-78 для испытания прессованной древесины. Машина для определения истираемости натуральной древесины по ГОСТ-у 16483.39-81 для лыжного канта не пригодна, так как направление шлифования в этой машине переменное.

Экспериментальная часть. Машина для испытания резин на истирание 2051 МТИ-I имеет вращающийся вертикальный диск со шлифовальной шкуркой, два закрепленных в захвате испытуемых образца прижимают к диску грузом. Шлифовальная шкурка очищается от пыли сжатым воздухом.

Испытания проводились абсолютно сухой МД. Через каждые 100 или 200 оборотов диска измеряли массу и высоту образцов. Массу определяли с точностью 1 мг, высоту - 0,01 мм. Масса и высота образцов изменялись приблизительно одинаково, здесь представлены результаты по изменению массы как наиболее точные. Уменьшение массы образца после 100 или 200 оборотов диска обозначено Δm.

Образцы для испытаний выбирались с одинаковыми свойствами (плотность и содержание смолы), но Δm для различных образцов неодинаково. Поэтому Δm выражено в процентах

$$\Delta m(\%) = \frac{\Delta m_i}{\overline{\Delta m}}$$

где $\overline{\Delta m}$ - среднее значение Δm для данного образца,

$$\overline{\Delta m} = \frac{\sum_{i=1}^{p} \Delta m_i}{p}$$

здесь

$$p = \frac{n_к}{100},$$

где $n_к$ - число оборотов диска для данного образца.

Таким образом удалось исключить влияние свойств МД на результаты опытов. Полученные графики зависимостей $\Delta m(\%)-n$ можно рассматривать как графики изменения режущей способности шлифовальной шкурки. Как и ожидалось, они соответствуют графикам зависимостей удельной производительности шлифования от времени работы шлифовальной шкурки [5]. Целью данных исследований было нахождение таких параметров истирания (шлифования), при которых участок приблизительно константной режущей способности наиболее длинный и разброс результатов на этом участке наименьший. Разброс результатов охарактеризован коэффициентом вариации Δm (%). Коэффициенты вариации на различных участках зависимостей $\Delta m(\%)-n$ представлены в таблице 1. Выбор оптимального режима истирания (шлифования) проводили с учетом величины коэффициентов вариации и поэтому графики $\Delta m(\%)-n$ здесь не представлены.

Таблица I

Коэффициенты вариации для Δm (%) при различных режимах истирания

№ режима	Параметры режима			Длина характерных участков зависимостей Δm(%) – n		Коэффициент вариации
	z	P	n	L_1	L_2	v
I	8	I4	42	0–I000	I000–2300	27,3
2	8	30	42	0–500	500–I800	I9,8
3	8	I4	84	0–I000	I000–2300	26,I
4	6	I4	42	0–500	500–I500	44,3
5	6	30	42	0–500	500–I000	4I,9

Обозначения:

z – номер зернистости шлифовальной шкурки;

P – сила прижима на два образца, N;

n – частота вращения диска, об/мин;

L_1 – длина участка приработочного износа шлифовальной шкурки, оборотов диска;

L_2 – длина участка приблизительно одинаковой режущей способности шлифовальной шкурки, оборотов диска;

v – коэффициент вариации на L_2.

Для истирания использовали шлифовальные шкурки по ГОСТ-у 6456-75 зернистостью 8 и 6.

Обсуждение результатов. При всех использованных режимах истирания наблюдается прилипание смолы к шлифовальной шкурке. По внешнему виду отработанные шлифовальные диски в основном одинаковы. Следовательно, выбор режима истирания в данных пределах не позволяет исключить прилипания смолы. Можно предполагать, что это явление будет наблюдаться и в более широких пределах варьирования режимных параметров. Прилипание смолы к шкурке не сплошное, основная площадь ее свободна от смолы. Очевидно, наименьшим является разброс результатов при таких условиях, где использование этих свободных участков наилучшее.

Очевидно, свободные участки более часто участвуют в истирании (шлифовании) в том случае, когда образцы силь-

нее прижаты к шкурке. При увеличении частоты вращения диска влияние неточностей диска и захвата образцов повышается. Увеличение размера зерен также способствует повышению вероятности участвования их в резании.

Поэтому результаты, представленные в табл. I, кажутся вполне достоверными. Дальнейшее увеличение размера зерен и силы прижима нежелательно, так как разница с реальными условиями истирания увеличивается. Силу прижима на два образца можно рекомендовать 26 N , чтобы условия опыта соответствовали стандартным условиям определения истираемости прессованной древесины.

Выводы

I. Изучали режимы истирания МД на машине 2052 МТИ-I.

2. Наиболее подходящие условия следующие: сила прижима на два образца 26 N (давление $3{,}25 \cdot 10^4$ Па), частота вращения диска 42 об/мин, шлифовальная шкурка с зернистостью 8.

3. До испытаний от образцов надо отшлифовать слои толщиной I-I,5 мм для уменьшения влияния неравномерности пропитки.

4. Для приработки шлифовальной шкурки требуется 500 оборотов диска, испытания можно провести в течение I300 оборотов диска.

5. Количество испытуемых образцов определяется в зависимости от желаемой точности, коэффициент вариации при этом 20 %.

6. Одну пару образцов желательно истирать в течение 200 оборотов диска, одной шкуркой тогда можно истирать 6 пар образцов.

Литература

1. Sneck T., Wäänänen M. Laboratory and practical experiments designed to evaluate the wear of flooring materials. Helsinki, 1972, 148 p.

2. Шутов Г.М., Буйвидович Ф.В., Санкович А.И. Получение и применение модифицированной

древесины березы для окантовки лыж. - Механическая технология древесины, Минск. Вышэйшая школа, 1975, вып. 5, с. 183-189

3. Долацис Я.А. Сравнительный абразивный износ радиационно-химически модифицированной полистиролом древесины различных пород. Модифицирование свойств древесных материалов. Рига. Зинатне, 1983, с. 107-111.

4. Крагельский И.В. Трение волокнистых веществ. М.-Л., Гизлегпром, 1941, 126 с.

5. Бершадский А.Л., Цветкова Н.И. Резание древесины. Минск, Вышэйшая школа, 1975. 304 с.

M. Riistop

Thermo-Chemical Modifying of Wood VIII

Measurement of Wear-Resistance of Modified Wood

Summary

Various schedules for measuring the abrasive wear on the pin-on-disc machine (2052 MTI-1) have been studied and a survey of the different test methods for abrasive wear measurements is given. Compressive load of 26 N per two specimens ($0.325 \cdot 10^4$ Pa), rotation speed of the disc 42 rev/min, and sandpaper with grain No 8 (GOST 6456-75) are suggested. Working cycle of the sandpaper includes 500 sanding revolutions of the disc for pretreatment and 1300 revolutions for abrasive wear measurements.

№ 586

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 667.633.263:667.613.2-535.686:668.395.6

Т.Ф. Сюльд, К.Р. Кийслер. Э.Х. Лийв

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ

В процессе твердения реологические свойства полимерных материалов изменяются в широких пределах. Например, вязкость увеличивается от 10^{-6} до 10^{6} МПа·с и выше, модуль упругости от 10^{-2} до 10^{4} МПа·с и выше. Известные методы не дают возможности измерить свойства полимерных материалов в таких широких пределах, а применение на различных стадиях твердения разных методов дает трудносравнимые результаты.

Исследование свойств таких материалов осложняется тем, что они являются сложными вязкоупругими телами, которые одновременно могут дать упругие, высокоэластичные и пластические деформации. В то же время данные по изменению реологических свойств полимерных материалов могут дать ценную информацию о механизме и кинетике протекающих реакций полимеризации и поликонденсации, а также прогнозировать более точно возникновение внутренних напряжений и оценивать долговечность составов.

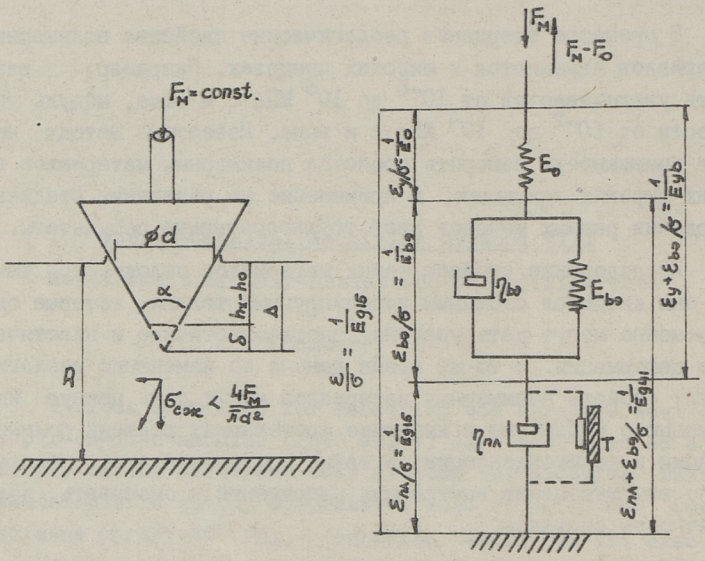
Обычные методы определения вязкости жидких веществ имеют максимальный предел до 10 МПа·с. После превышения этого предела могут быть применены методы исследования ползучести твердых материалов при постоянном напряжении растяжения или сжатия. При кинетических исследованиях, где требуется многократное определение свойств в процессе твердения, применение этих методов связано с серьезными затруднениями (сложность аппаратуры, необходимость применения разных нагрузок, большое количество опытных образцов).

Большинство этих недостатков устраняется при применении для определения реологических показателей полимерных

материалов метода конусообразного индентора [I, 2]. При этом испытания можно проводить многократно на одних и тех же образцах небольшого размера и в широких пределах показателей всех твердых полимеров.

В настоящей работе использовался метод конусообразного индентора для определения реологических свойств алкилрезорцинформальдегидных клеев и лакокрасочной композиции на основе эпоксидно-этинолево-каучукового пленкообразующего.

Методика исследования и обработка результатов. Измерения проводились на консистометре Геплера путем вдавлива-



Фиг. 1. Реологическая модель и схема измерения физико-механических свойств полимерных материалов:
h_0 и h_x – показания индентора (измерительного прибора) соответственно при соприкосновения индентора с материалом и через X минут после приложения основной нагрузки, δ – поправка на закругление вершины индентора, мм, F_M и F_0 – основная и остаточная нагрузки на индентор, A – толщина опытного образца, мм, Δ – глубина погружения индентора, ε – развивающаяся общая деформация в полимере, σ – напряжение сжатия при воздействии конусообразного индентора на материал нагрузной.

ния приспособленного к нему конусообразного индентора с углом конуса 62^0 в полимерный образец. Основная нагрузка ($F_м$) на индентор выбиралась в пределах 5-240 Н, чтобы глубина погружения индентора (Δ) находилась в пределах I - 3 мм.

На фиг. I приведена реологическая модель деформаций, возникающих в напряженном образце под воздействием конусообразного индентора.

На основе приведенной схемы рассчитаны модули условно-мгновенной упругости E_0, равновесной упругости E_{yb}, деформации E_g, высокоэластичности $E_{bэ}$; упругая (ε_y), высокоэластичная ($\varepsilon_{bэ}$) и пластическая ($\varepsilon_{nл}$) составляющие деформации, а также пластическая ($\eta_{nл}$) и высокоэластичная ($\eta_{bэ}$) вязкости [2].

По глубине погружения индентора через I с, I мин и I5 мин после приложения основной нагрузки $F_м - \Delta_{01}$; Δ_1; Δ_{15} и через I с и 3 мин после ее снятия - Δ_{41} и Δ_{43} выведены следующие зависимости реологических показателей:

$$E_{g15} = \frac{3.12 \cdot F_м \cdot K_1}{tg^2\frac{\alpha}{2} \cdot \Delta_{15}^3} \qquad E_{yb} = \frac{3.12 \cdot (F_м - F_0) \cdot K_2}{tg^2\frac{\alpha}{2}(\Delta_{15}^3 - \Delta_{43}^3)}$$

$$E_0 = \frac{3.12 \cdot (F_м - F_0) \cdot K_2}{tg^2\frac{\alpha}{2}(\Delta_{15}^3 - \Delta_{41}^3)} \qquad E_{bэ} = \frac{3.12 (F_м - F_0) K_2}{tg^2\frac{\alpha}{2}(\Delta_{41}^3 - \Delta_{43}^3)}$$

$$\varepsilon_y = K_3\left(1 - \frac{\Delta_{41}^3}{\Delta_{15}^3}\right) : \left(1 - \frac{F_0}{F_м}\right) = \frac{E_{g15}}{E_0}$$

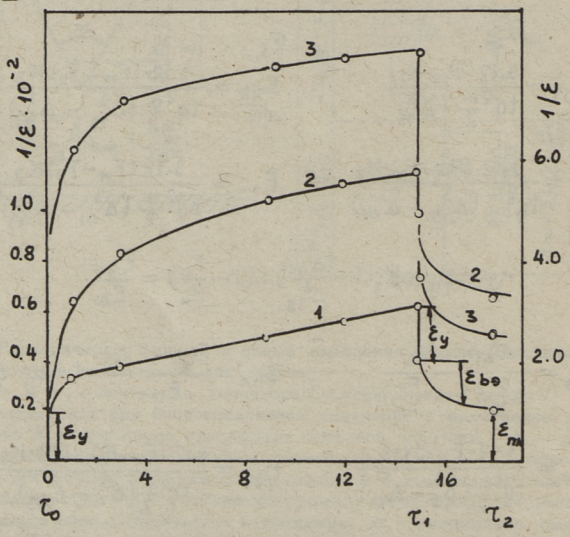
$$\varepsilon_{bэ} = \frac{\Delta_{41}^3 - \Delta_{43}^3}{\Delta_{15}^3\left(1 - \frac{F_0}{F_м}\right)} \qquad \varepsilon_{nл} = \frac{E_{yb} - E_{g15}}{E_{yb}} = 1 - \varepsilon_y - \varepsilon_{bэ}$$

$$\eta_{nл} = \frac{3.12 \cdot F_м \cdot 59 \cdot K_1}{tg^2\frac{\alpha}{2}(\Delta_1^3 - \Delta_{01}^3)} \qquad \eta_{bэ} = \frac{3.12 \cdot (F_м - F_0) \cdot 179 \cdot K_2}{tg^2\frac{\alpha}{2}(\Delta_{41}^3 - \Delta_{43}^3)}$$

При этом, в первую очередь, рассчитывается модуль деформации E_g, за ним модули упругости E_0, E_{yb} и высокоэластичности $E_{bэ}$ и, наконец, деформационные характеристики $\varepsilon_{nл}$, ε_y, $\varepsilon_{bэ}$ (при условии $\varepsilon_{nл} + \varepsilon_y + \varepsilon_{bэ} = 1$) и $\eta_{nл}$.

Пластическую вязкость можно рассчитать по данным модулей деформации, измеренных через t_1 и t_2 секунд после приложения нагрузки ($\eta_{пл}$) или снятия основной нагрузки ($\eta_{bэ}$). С учетом конкретной структуры и химического состава образца на основе полученных зависимостей дополнительно рассчитываются корреляционные зависимости: прочность на сжатие $R_{сж}$, предельная деформация до разрушения $\varepsilon_{пр}$, пластическая относительная деформация при разрушении $\varepsilon_{пл}$ пред., коэффициент пластичности $K_{пл}$, коэффициент структуры $K_{стр}$ и коэффициент энергоемкости материала $K_{эн}$ [2].

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлись алкилрезорцинформальдегидные клеи, полученные смешиванием смолы ДФК-IIМ или модифицированной капроном смолы ДФК-I9 с равным количеством параформальдегида, содержащим порошкообразный отвердитель-наполнитель [3], а также лакокрасочная композиция на основе эпоксидно-этинолево-каучукового пленкообразующего и отвердителя-полиэтиленполиамина [4]. Образцы для исследования отверждали в чашках Петри при 20 ±2 °С.



Фиг. 2. Развитие деформации ε во времени τ при постоянном напряжении:
1 – в алкилрезорцин-формальдегидном клее ДФК-19, 2 – в алкилрезорцин-формальдегидном клее ДФК-11М, 3 – в лакокрасочной композиции на основе эпоксидно-этинолево-каучукового плёнкообразующего.

На фиг. 2 приведены характерные кривые изменения деформации под воздействием конусообразного индентора. Зависимости, полученные после приложения и снятия основной нагрузки при прочих равных условиях, аналогичны кривым ползучести, описанным в статьях Ребиндера [5]. Максимальная деформация пропорциональна удельной нагрузке, а после снятия последней деформация уменьшается до определенного предела. При этом податливость полимерного образца к деформации обусловлена долей высокоэластической деформации.

В таблице I представлены рассчитанные на ЭВМ деформационные характеристики исследованных полимерных композиций.

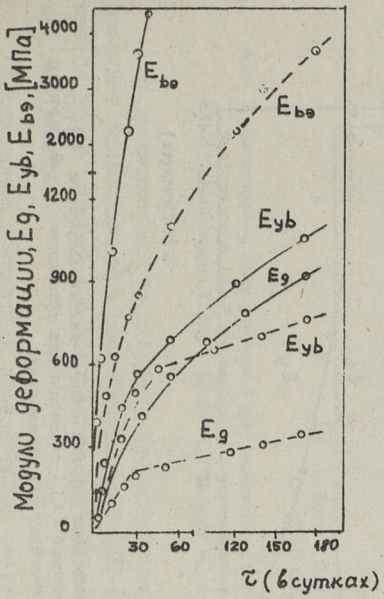
По полученным данным видно, что отверждение клеев при 20 °С не обеспечивает окончательной поликонденсации даже в течение 30 суток, так как в последующей стадии отверждения наблюдается значительное нарастание всех показателей. Кроме того, сопоставление всех показателей клеев ДФК-IIМ и ДФК-I9 выясняет взаимосвязь между вязко-упругими свойствами клеев и модифицирующим эффектом капрона. Так величина мгновенного модуля упругости E_0 клея ДФК-IIМ в два раза превышает величину E_0 клея ДФК-I9, что указывает на более жесткий характер отвержденного клея ДФК-IIМ, так как E_0 характеризует степень стеклообразного и кристаллического состояний. Более высокая величина модуля высокоэластичности клея ДФК-I9, видимо, вызвана увеличением длины и общей гибкости олигомерного блока, способствующих перегруппировке структурных элементов системы и установлению их равновесного расположения при напряженном состоянии. В величине модуля деформации $E_{уб}$ сказывается податливость клея ДФК-I9 к деформации, а небольшая величина доли пластической деформации $\varepsilon_{пл}$ свидетельствует о возникновении обратимой деформации в материале.

Отверждение клеев при 90 °С в течение 20 суток приводит к более глубокому протеканию процессов поликонденсации в клеях, что выражается резким нарастанием деформационных показателей. Характерно, что модуль упругости возрастает, а высокоэластичная деформация сохраняется. При этом занижена величина пластической вязкости клея ДФК-I9. Здесь, вероятно, намечается скрытое влияние высокоэластичности материала при определении показателя.

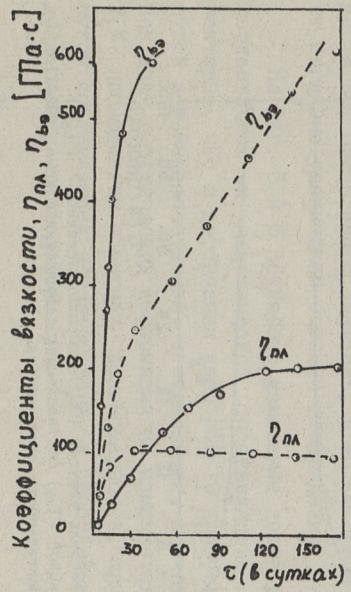
Таблица I

Реологические показатели исследованных полимерных материалов

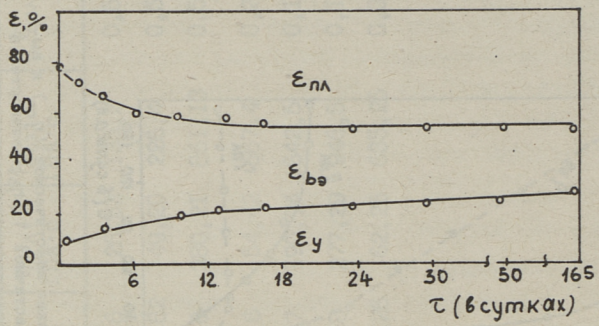
Полимерная композиция	Режим отверждения	E_{g15}, МПа	E_0, МПа	E_{yb}, МПа	E_{bg}, МПа	$\eta_{пл}$, ГПа·с	$\eta_{bэ}$, ГПА·с	$\varepsilon_{пл}$
Клей ДФК-IIМ	30 суток при 20 °С	203,68	I842,3	448,79	96I,6	26,53	I35,2	0,52
	I65 суток при 20 °С	394,0	2266,0	8II,83	I264,82	49,20	226,4	0,50
	20 суток при 90 °С	4297,30	5I35,4	496I,4	6I3I,6	380,2I	86I,I3	0,56
Клей ДФК-I9	30 суток при 20 °С	4I5,09	735,7	583,3	3728,6	54,42	667,4	0,23
	I65 суток при 20 °С	499,49	I4II,7	I0I3,25	3589,7	I90,94	642,5	0,I8
	20 суток при 90 °С	3080,8	652I,I	3399,I0	5287,8	277,29	946,5	0,I4
Краска ТПР-II	I65 суток при 20 °С	296,5	II63,4	6I7,0	I3I4,26	62,25	635,25	0,32



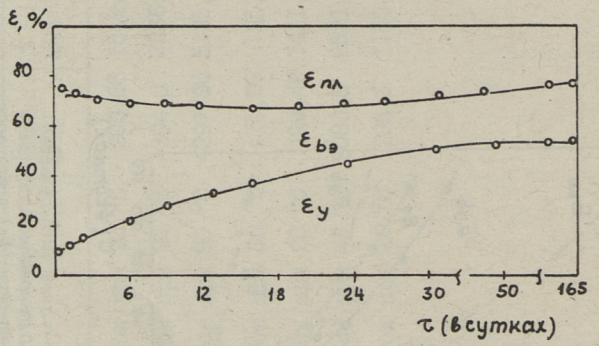
Фиг. 3. Изменение модулей высокоэластичности ($E_{bэ}$), равновесной упругости (E_{yb}) и деформации (E_g) в процессе отверждения клеев ДФК:
— — — клей ДФК-11 М
——— клей ДФК-19.



Фиг. 4. Изменение пластической ($\eta_{пл}$) и высокоэластичной ($\eta_{bэ}$) вязкостей в процессе отверждения клеев:
— — клей ДФК-11М
——— клей ДФК-19.



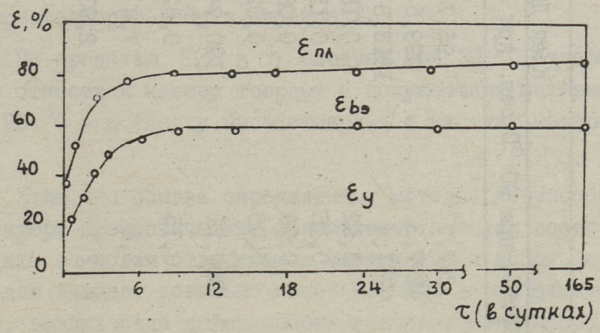
Фиг. 5. Зависимость доли упругой ($\varepsilon_у$), высокоэластичной ($\varepsilon_{bэ}$) и пластической ($\varepsilon_{пл}$) составляющих деформации в клее ДФК-11М от продолжительности отверждения.



Фиг. 6. Зависимость доли упругой ($\varepsilon_у$), высокоэластичной ($\varepsilon_{bэ}$) и пластической ($\varepsilon_{пл}$) составляющих деформации в клее ДФК-19 от продолжительности отверждения.

Изменение деформационных показателей во времени изображено на фиг. 3 и 4. Видно, что с ростом вязкости клеев модули $E_{bэ}$, E_{yb}, E_g и $\eta_{пл}$, $\eta_{bэ}$ возрастают по одинаковому закону, сохраняя вышеприведенные закономерности обоих клеев. При этом $\eta_{пл}$ интенсивно возрастает в начале отверждения и достигает предельного значения, в то же время $\eta_{bэ}$ возрастает согласно увеличению степени отверждения.

На фиг. 5 и 6 приведено изменение долей упругой, высокоэластичной и пластической составляющих деформации. Характерно, что в деформации клея ДФК-I9 преобладают доля упругой и высокоэластичной составляющих, причем незначительная доля пластической деформации не изменяется. В клее ДФК-IIМ наблюдается обратная закономерность, причем доля упругой составляющей незначительна и преобладающей является доля пластической деформации.



Фиг. 7. Зависимость доли упругой (ε_y), высокоэластичной ($\varepsilon_{bэ}$) и пластической ($\varepsilon_{пл}$) составляющих деформации в лакокрасочной композиции ТПР от продолжительности отверждения.

Из вышеизложенного следует, что присутствие капрона повышает релаксационную способность клея ДФК-I9, что выражается долей упругой и высокоэластичной составляющих общей деформации.

Характерные показатели вязкоупругих свойств лакокрасочной композиции ТПР приведены в таблице I и на фиг. 7. Из полученных данных видно, что в общей деформации полимерного материала преобладает доля упругой составляющей, причем доля пластической деформации незначительна, а доля высокоэластичной деформации сохраняет постоянную величину.

Таблица 2

Характерные показатели физико-механических свойств исследованных полимерных композиций

Показатель, единица	Клей ДФК-IIМ		Клей ДФК-I9		Краска ТПР-II
	отв. при 20 °С	отв. при 90 °С	отв. при 20 °С	отв. при 90 °С	отв. при 20 °С
Т, МПа	42,5	293,2	96,7	I94,44	42,87
$E_{дI5}$, МПа	394,0	4297,3	499,5	3080,8	296,5
$E_{ув}$, МПа	8II,8	496I,4	I0I3,3	3399,I	6I7,I3
$\varepsilon_{пл}$	0,50	0,52	0,I8	0,I4	0,52
$\varepsilon_{вэ}$	0,I2	0,I6	0,I5	0,26	0,23
$\varepsilon_{пр}$	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09
$\varepsilon_{пл.пред}$	0,04	0,06	0,02	0,I0	0,20
$\eta_{пл}$, ГПа·с	49,2	380,2I	I90,94	277,29	I90,94
$K_{пл}$	0,II	0,I5	0,02	0,02	0,32
$K_{стр}$	3,I6	3,8	7,4	7,6	8,42
$K_{эн}$	I,93	2,I	2,93	2,84	I,32

Поскольку последняя является мерой эластичности материала, подтверждается сохранение вязкоупругих свойств покрытий в условиях эксплуатации. Это совпадает с ранее опубликованными данными, по которым введение в композицию смеси фенолформальдегидной смолы и хлоркаучука снижает жесткость отвержденной композиции и тем самым величину возникающих внутренних напряжений, связанных непосредственно с ужесточением материала [4].

Наряду с деформационными характеристиками для оценки некоторых механических свойств полимеров применяются корреляционные зависимости с учетом структуры и химического состава материала. Совокупность средних значений деформационных свойств и их корреляционных коэффициентов позволяют дать подробную характеристику материала по физическим, реологическим и частично технологическим свойствам. Характерные показатели физико-механических свойств исследованных полимерных материалов приведены в таблице 2.

По пределам E, ε и η следует при 20 °С отвержденные клеи отнести к классу твердых и полужестких материалов, а при 90 °С - к классу высокотвердых и жестких материалов [2, 6].

Итак, на основе определенных методом конусообразного индентора реологических показателей имеется возможность следить за ходом отверждения материалов и использовать метод для вывода довольно малой разницы в материалах. Кроме того, анализ ряда деформационных показателей позволяет в короткие сроки исследовать физико-механические свойства материала на одних и тех же образцах и прогнозировать долговечность материала в условиях эксплуатации.

Хотя сравнение определенных показателей с данными, полученными другими методами, затруднено из-за зависимости всех показателей от напряжения и продолжительности приложения нагрузки, они попадают в пределы величин показателей, определенных другими методами.

Выводы

I. Проведено исследование реологических свойств клеев ДФК-IIМ и ДФК-I9 и лакокрасочной композиции на основе эпоксидно-этинолево-каучукового пленкообразующего и их изменения в процессе отверждения.

2. Показано, что введение в алкилрезорцинформальдегидную смолу капрона повышает релаксационную способность клея, что выражается ростом долей упругой и высокоэластичной составляющих деформации, а также величинами деформационных модулей.

3. Показано, что отвержденная при 20 °С лакокрасочная композиция (ТПР-II) характеризуется значительной высокоэластичной деформацией, что свидетельствует об эластичности структурированного материала и сохранении прочностных свойств покрытия в условиях эксплуатации.

Литература

I. А.с. 1012092 (СССР). Способ определения свойств полимерных материалов. Э.Х. Лийв. Опубл. в Б.И., 1983, № 14.

2. Лийв Э.Х., Машегиров А.Д. Методика определения физико-механических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индентора. Изв. НИИ строительства Госстроя и ЭстНИИНТИ, Таллин, 1983.

3. Технические условия ТУ 223 ЭССР 55-81.

4. Сюльд Т.Ф., Кийслер К.Р. О влиянии остаточных напряжений на прочностные свойства дивинилацетиленовых полимерных покрытий.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 87-93.

5. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных лакокрасочных покрытий. М., Химия, 1978, с. 170-176.

6. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., Химия, 1981, с. 88-98.

T. Sõld
K. Kiisler
E. Liiv

Determination of Rheological Properties of Polymers in the Hardening Process

Summary

Rheological parameters of the alkylresorcinol-formaldehyde adhesive resin DFK-11M and DFK-19, and of a lacquer-paint composition consisting of filmforming divinylacetylene oligomers and rubber have been studied by the method of conic indenter.

It was found that addition of kapron (nylon-6) to the DFK resin improves the relaxation properties of the adhesive expressed by increase of the share of elastic and high elastic elements in the total deformation as well as by the values of the calculated modulus of deformation. Deformation indices (E, η) of the lacquer-paint composition confirm the preservation of viscoelastic properties of the polymer coating under the service conditions.

Содержание

1. П.Г. Кристьянсон, А.О. Суурпере, З.В. Арро. Реакция амидометилирования. Сообщение XУШ. Исследование реакции фенолов с N-оксиметилкапролактамом в присутствии уксусной кислоты.... 3
2. Х.В. Липпмаа, Т.К. Вялимяэ. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение X. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ резорцин-5-метилрезорцин-формальдегидных смол..... I5
3. Ю.-А.А. Старкопф. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение XУШ. Состояние формальдегида в водных растворах и его влияние на реакцию оксиметилирования..... 25
4. А.Ф. Кёэзель. Алкилрезорцинфенолформальдегидный клей для производства деревянных конструкций..... 39
5. П.Г. Кристьянсон, Р.А. Рейска, К.Ю. Сиймер. Использование модифицированной фенолформальдегидной смолы при изготовлении древесностружечных плит..... 53
6. Ю.-А.А. Старкопф. О связи прочностей древесины и клеевого соединения..... 65
7. Ю.А. Таннер, Л.А. Никитченко, У.Л. Каллавус. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение УП. Влияние исходной концентрации алкилрезорцинового пропиточного состава на строение модифицированной древесины 73
8. М.А. Рийстоп. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение УШ. О методике определения истираемости модифицированной древесины шлифовальной шкуркой..... 79
9. Т.Ф. Сюльд, К.Р. Кийслер, Э.Х. Лийв. Определение реологических свойств полимерных материалов в процессе твердения..... 85

Цена 70 коп.