

№ 6.7
607

ISSN 0136-3549

0320-3468

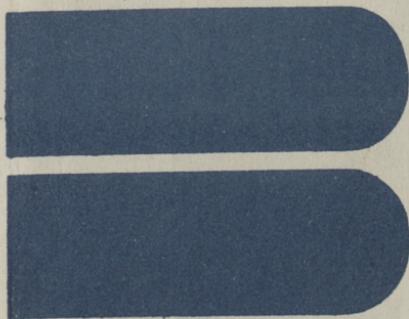
TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

607

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TPI
'85

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ



607

**ТПИ
'85**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 668.395.6:678.632'32'21



● СИНТЕЗ
И
ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

Сборник статей УІІІ

| Таллин 1985



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 607
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

Сборник статей У111

На русском языке

Редактор А. Вийкна

Техн. ред. В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 04.06.85

Подписано к печати 06.01.86

МВ-01501

Формат 60x90/16. Печ. л. 6,75 + прилож. 0,5. Уч.-изд. л. 5,8

Тираж 300

Зак. № 52

Цена 90 коп.

Таллинский политехнический институт,

200108 Таллин, Эхитаате теэ, 5

Ротапринт ТПИ, 200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9



Таллинский политехнический институт, 1985

П.Г. Кристьянсон, К.Ю. Сиймер,
А.О. Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ
СООБЩЕНИЕ XIX
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКСИМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И МОЧЕВИНЫ

Совмещенные феноло-мочевиноформальдегидные смолы (ФМФС) приобретают все большее значение в различных отраслях промышленности. В обширной патентной литературе советских и иностранных (в частности, японских) авторов описываются способы получения различных композиций из фенолов, мочевины и формальдегида, используемых в качестве связующих для древесных материалов, пенопластов, стеклопластиков, пресспорошков, литейных форм, пористых смол, аппретов для текстильной и бумажной промышленности и т.д. Такие смолы могут быть получены совмещением готовых фенолформальдегидной и мочевиноформальдегидной смол [1]. Но чаще всего используются следующие методы синтеза ФМФС: 1) совместная конденсация фенола, мочевины и формальдегида в среде с переменным рН [2, 3]; 2) реакция фенола с формальдегидом в щелочной среде с последующим прибавлением мочевины [4,5]; 3) реакция мочевины с формальдегидом с последующим прибавлением фенола [6, 7]; 4) совместная конденсация отдельно изготовленных оксиметилпроизводных фенола и оксиметилпроизводных мочевины [8, 9]. Несмотря на множество работ в области синтеза ФМФС, структура полученных феноломочевинных олигомеров и химизм протекающих реакций изучены явно недостаточно.

Впервые Г. де Дисбахом и др. [10] предложен способ синтеза соконденсата из п-крезола и диоксиметилмочевины и дана характеристика продукта. Из 2,4-диметилфенола и оксиметилмочевин синтезированы соединения N,N'-бис-(2-окси-3,5-

-диметилбензил)-мочевина и N-(2-окси-3,5-диметилбензил)-мочевина [II]. В патенте ФРГ [I2] более подробно описывается синтез N,N'-бис-(2-оксибензил)-производных. На основе ИК-спектров сделаны предположения о структуре олигомеров, образующихся при совместной конденсации фенола, мочевины и формальдегида [2]. Методами вискозиметрии и диффузии, ИК и ЯМР спектроскопии исследован механизм образования ФМФС по разным способам синтеза [3].

При исследовании реакций формальдегида с мочевиной [I3, I4] и одноатомными фенолами [I5, I6] достигнуты значительные успехи с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , но систематические исследования систем одноатомные фенолы-мочевина-формальдегид отсутствуют. Целью настоящей работы являлось исследование реакций в таких системах.

Экспериментальная часть. Изучение механизма реакции целесообразно проводить с оксиметильными производными определенного состава. Так как в случае одноатомных фенолов имеется возможность (в отличие от двухатомных фенолов типа резорцина) исходить из индивидуальных оксиметилфенолов, следили за протеканием реакций в следующих системах:

1) оксиметильное производное фенола и мочевина, 2) оксиметильное производное мочевины и фенол, 3) оксиметильные производные фенола и мочевины.

В качестве исходных веществ реакции использовали п-крезол (п-Кр), мочевины (М), о-оксиметилфенол (о-МФ), диоксиметил-п-крезол (ДМ-п-Кр), N-оксиметилмочевину (МММ) и N,N'-диоксиметилмочевину (ДММ). Оксиметильные производные синтезировали по общеизвестным методикам.

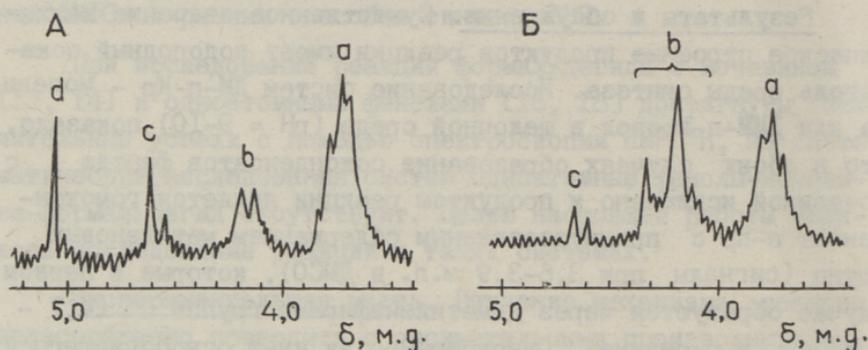
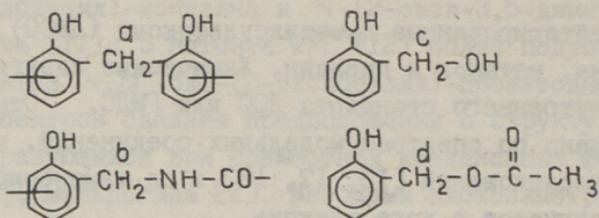
Для анализа реакционных смесей и продуктов реакции применялась спектроскопия ЯМР ^1H (спектрометр TESLA BS-567, 100 МГц). Количественная оценка состава реакционной смеси проводилась электронным интегрированием соответствующих пиков, причем узловым вопросом являлось определение содержания метиленовых групп в различном окружении. Из-за присутствия малорастворимых мочевиносодержащих производных возникает проблема растворимости. Комбинированием растворителей при снятии спектров обеспечили растворение проб на разных стадиях реакции и смещение сигналов метиленовых протонов относительно друг друга. В качестве растворителей ис-

пользовали дейтерированные диметилсульфоксид (ДМСО), смесь ДМСО и ацетона, метанол и пиридин. Химические сдвиги определены от внутреннего стандарта ДСС или ГМДС. Отнесение сигналов сделано по спектрам модельных соединений, на основе ранних исследований [13, 17, 18] и по изменению интенсивности сигналов в ходе реакции.

Результаты и обсуждение. Существенное значение на химическое строение продуктов реакции имеет водородный показатель среды синтеза. Исследование систем ДМ-п-Кр - мочевины или ДММ-п-крезол в щелочной среде (рН = 9-10) показало, что в обоих случаях образование соконденсатов фенола с мочевиной исключено и продуктом реакции является гомоконденсат п-Кр с преимущественным содержанием метиленовых групп (сигналы при 3,6-3,9 м.д. в ДМСО), которые в первом случае образуются через диметиленэфирные группы (4,7 - 4,8 м.д. в пиридине). Одновременно за счет освобожденного формальдегида образуются оксиметилмочевины (при данном соотношении компонентов предпочтительно МММ). Во втором случае прибавляются стадии разложения ДММ и образования оксиметильных производных п-Кр, приводящие к замедлению реакции. То же самое было отмечено при изучении реакции резорцинов [17] или п-Кр [18] с N-оксиметилкапролактамом в присутствии гидроокиси натрия. Следовательно, если основной целью считать получение соконденсата, то более подробно следует рассматривать результаты опытов, проведенных в кислой среде.

Реакция оксиметильных производных фенолов с мочевиной. В среде уксусной кислоты (рН = 3,5-4,5) при реакции оксиметилфенолов с мочевиной, на основе значений энергии химических связей и констант равновесия оксиметильных производных, невероятным является отщепление оксиметильных групп от фенола и образование гомоконденсатов мочевины, скорее можно ожидать образования фенольных гомоконденсатов и соконденсатов с мочевиной.

В качестве примера на фиг. I приведены некоторые спектры ЯМР ^1H реакционных смесей о-МФ и мочевины в среде уксусной кислоты. Характерный сигнал протонов метиленовых групп соконденсата ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{NH}-$) появляется в области 4,05-4,35 м.д. (в CD_3OD) и с углублением конденсации смещается в этом диапазоне в сторону более слабого поля. В таб-



Фиг. 1. Характерные части спектров ЯМР ^1H реакционной смеси
 $\text{o-МФ:М:CH}_3\text{COOH} = 1:1:4$ (в CD_3OD):
 А - 2500 часов при 30°C ; Б - 24 часа при 100°C .

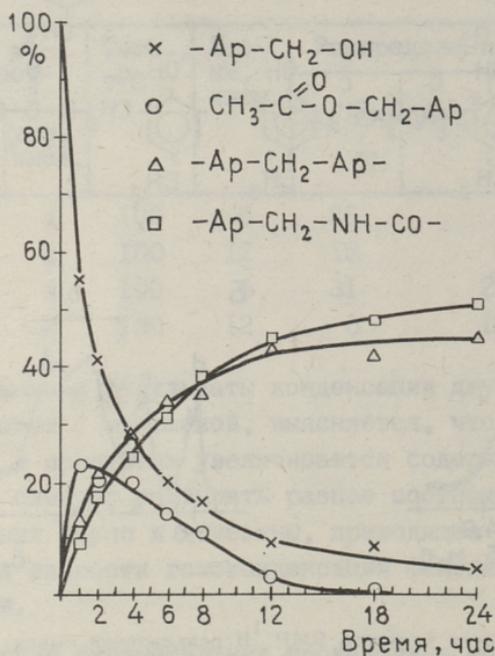
Таблица I
 Условия проведения и результаты опытов реакции
 o-оксиметилфенола с мочевиной

Исходные молярные соотношения			Темп. $^\circ\text{C}$	Время, часы	Распределение $-\text{CH}_2-$, %			
o-МФ	М	укс. кисл.			Ar-CH ₂ -OH	CH ₃ -C(=O)-CH ₂ -	-Ar-CH ₂ -NH-	-Ar-CH ₂ -Ar-
I	I	-	100	12	40	-	30	30
I	I	4	30	2500	II	II	23	55
I	I	4	60	300	-	-	40	60
I	I	4	100	24	4	-	5I	45
I	I	2	100	12	29	x	47	24
I	I	0,0I п-ТСК ^{xx}	60	54	37	-	23	40
I	-	4	100	2	6I	26	-	13
I	-	4	100	12	5	7	-	88

x - сигнал перекрывается протонным сигналом от других водосодержащих групп и поэтому представляется распределение $-\text{CH}_2-$ группы между остальными формами;

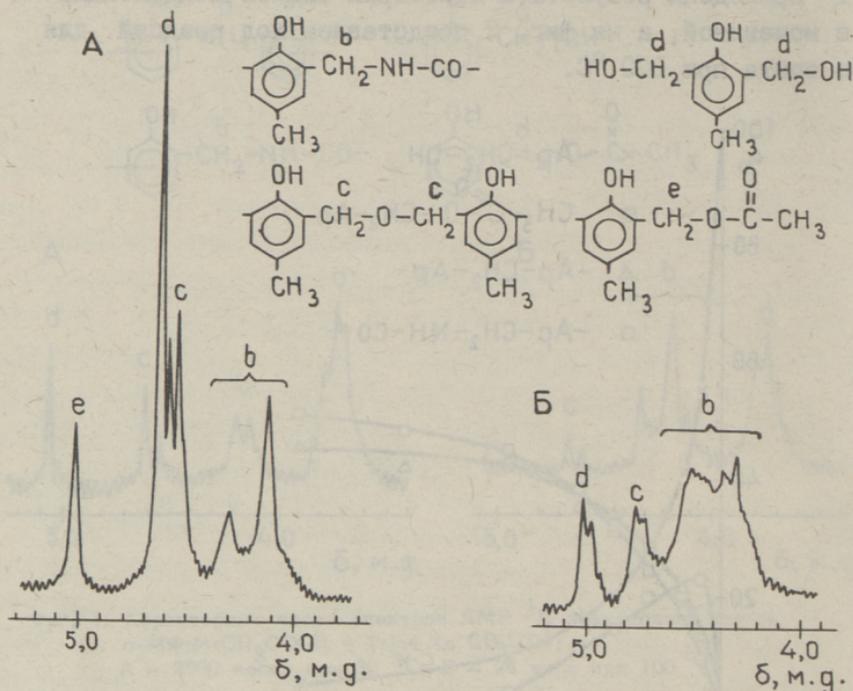
xx - п-толуолсульфоновая кислота.

лице I приведены результаты некоторых опытов конденсации о-МФ с мочевиной, а на фиг. 2 представлен ход реакций для одного опыта при 100 °С.



Фиг. 2. Изменение состава реакционной смеси о-МФ;М:СН₃СООН = 1:1:4 при 100 °С.

Из опытных данных видно, что при гомоконденсации о-МФ, независимо от условий опыта, образуется поликонденсат с метиленовыми группами. В среде уксусной кислоты самой быстрой реакцией является образование о-ацетоксиметилфенола (см. фиг. 2), который в ходе реакции исчезает в связи с образованием более стабильных продуктов. В присутствии мочевины происходит распределение метиленовых групп между гомоконденсатом фенола и соконденсатом с мочевиной. Видимо, при конденсации о-МФ и мочевины невозможно создать условий, при которых образуется только соконденсат. Более жесткие условия в присутствии п-толуолсульфоновой кислоты (рН = 1-2) не способствуют образованию несимметрично замещенных метиленовых групп. Соотношение метиленовых групп различного замещения сдвигается в желаемом направлении в среде уксусной кислоты при повышении температуры, а также при уменьшении количества уксусной кислоты.



Фиг. 3. Характерные части спектров ЯМР ^1H реакционной смеси ДМ-п-Кр:М:СН₃СООН = 1:1:2 при 100 °С:
 А - 4 часа (в $^3\text{CD}_3\text{OD}$); Б - 12 часов (в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$).

На фиг. 3 приведены некоторые спектры ЯМР ^1H реакционных смесей ДМ-п-Кр и мочевины в среде уксусной кислоты. Характерный сигнал метиленовых протонов соконденсата появляется при 4,12 м.д. в CD_3OD (4,29 м.д. в пиридине). С углублением конденсации структура сигнала усложняется и образуется широкая полоса при 4,20–4,65 м.д. в пиридине. В растворе CD_3OD также появляется новый сигнал в более слабом поле (4,30 м.д.), однако, с повышением степени конденсации продукты теряют растворимость в CD_3OD .

Основная разница между продуктами конденсации о-МФ и ДМ-п-Кр (см. табл. 2) состоит в том, что в последнем случае гомоконденсат содержит только диметиленэфирные группы (4,73–4,80 м.д. в пиридине). Соотношение метиленовых групп при уменьшении количества кислоты сдвинуто в сторону увеличения доли несимметрично замещенных.

Т а б л и ц а 2

Условия проведения и результаты опытов реакции
диоксиметил-п-крезола с мочевиной

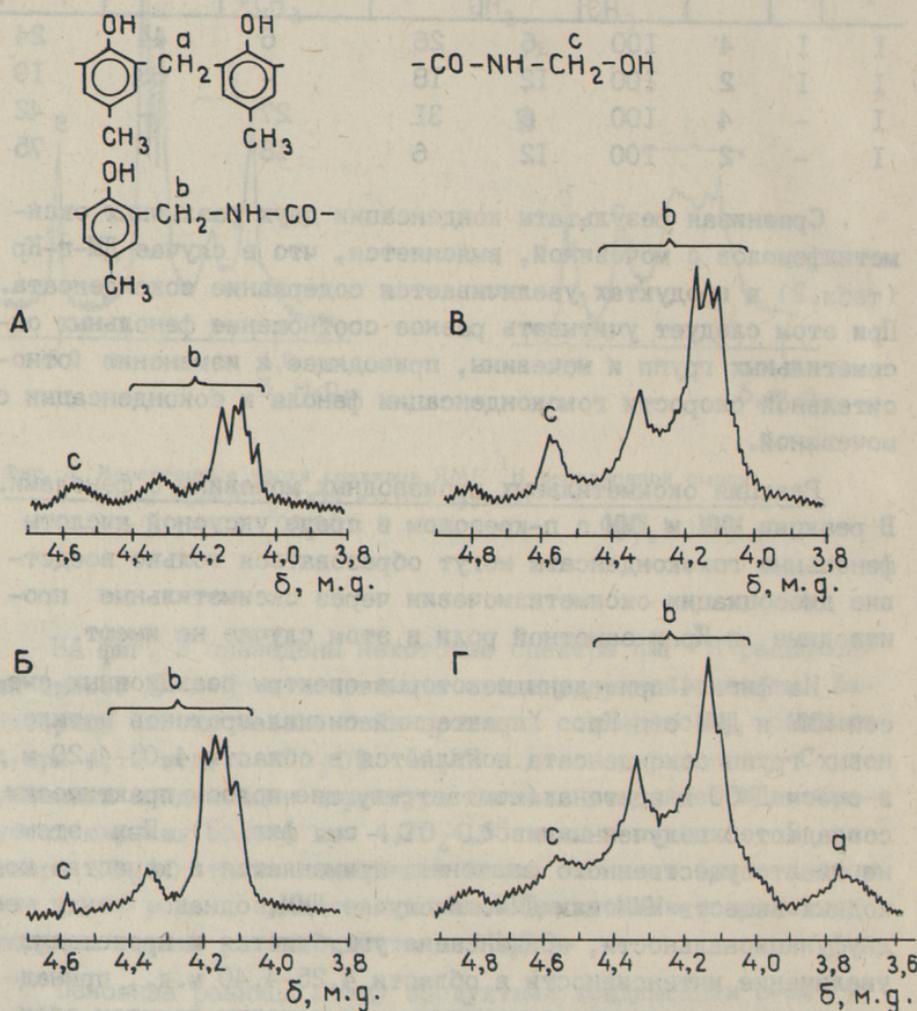
Исходные молярные соотношения			Темп., °C	Время, часы	Распределение -CH ₂ -, %			
ДМ-п-Кр	М	укс. кисл.			$\text{-Ar-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-}$	$\text{-Ar-CH}_2\text{-NH-}$	$\text{-Ar-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Ar}$
I	I	4	100	6	26	6	44	24
I	I	2	100	12	18	-	63	19
I	-	4	100	6	31	27	-	42
I	-	2	100	12	6	18	-	75

Сравнивая результаты конденсации двух различных оксиметилфенолов с мочевиной, выясняется, что в случае ДМ-п-Кр (табл.2) в продуктах увеличивается содержание соконденсата. При этом следует учитывать разное соотношение фенольных оксиметильных групп и мочевины, приводящее к изменению относительной скорости гомоконденсации фенола и соконденсации с мочевиной.

Реакция оксиметильных производных мочевины с фенолами.
В реакции МММ и ДММ с п-крезолом в среде уксусной кислоты фенольные гомоконденсаты могут образоваться только вследствие диссоциации оксиметилмочевин через оксиметильные производные п-Кр и заметной роли в этом случае не имеют.

На фиг. 4 приведены некоторые спектры реакционных смесей МММ и ДММ с п-Кр. Характерный сигнал протонов метиленовых групп соконденсата появляется в области 4,05-4,20 м.д. в смеси ДМСО и ацетона (соответствующие полосы практически совпадают с полученными в CD₃OD - см. фиг. 3). При этом не имеет существенного значения, применяется в качестве исходных веществ МММ или ДММ. В случае ДММ, однако, ввиду ее двуфункциональности, конденсация углубляется и происходит увеличение интенсивности в области 4,25-4,40 м.д., принадлежащее несимметрично замещенным метиленовым группам сложных молекул. Этот вывод согласуется с результатами исследования хода реакций оксиметилфенолов и мочевины. Литературные данные [13, 14] и наши результаты показывают, что сигнал протонов метиленовой группы метилендимочевины и высших гомологов в ДМСО (или в смеси ДМСО и ацетона) находится при

4,25–4,30 м.д. В то же время спектр продукта конденсации ДММ в уксусной кислоте (1:4) показал, что сигналы появляются только в области 4,65–5,00 м.д. (в ДМСО) в виде нескольких пиков, принадлежащих диметиленэфирным группам гомоконденсата ДММ разной степени конденсации. Эти сигналы присутствуют также и в спектрах продуктов соконденсации ДММ с п-Кр в начальной стадии реакции. В присутствии п-Кр ди-



Фиг. 4. Характерные части спектров ЯМР ^1H реакционных смесей (в ДМСО и ацетоне 1:1):

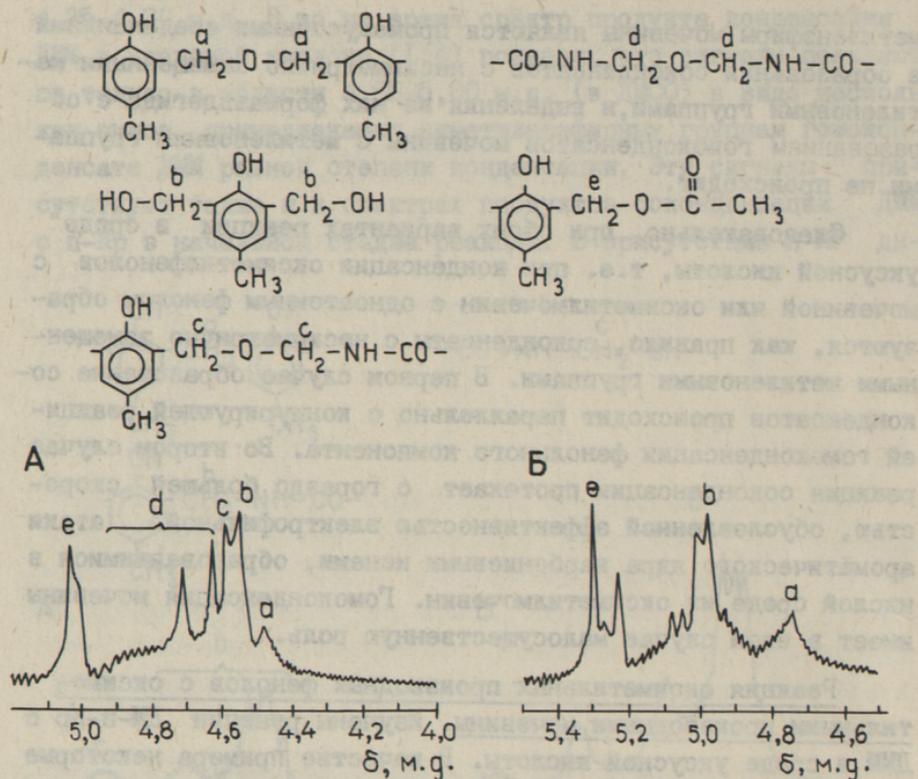
- А - п-Кр:МММ: CH_3COOH = 1:0,5:2, 1 час при 100°C ;
 Б - п-Кр:МММ: CH_3COOH = 1:1:4, 4 часа при 100°C ;
 В - п-Кр:ДММ: CH_3COOH = 1:0,5:2, 3 часа при 100°C ;
 Г - п-Кр:ДММ: CH_3COOH = 1:1:4, 8 часов при 100°C .

метиленэфиры мочевины являются промежуточными соединениями в образовании соконденсатов с несимметрично замещенными метиленовыми группами, и выделения из них формальдегида с образованием гомоконденсатов мочевины с метиленовыми группами не происходит.

Следовательно, при обоих вариантах реакции в среде уксусной кислоты, т.е. при конденсации оксиметилфенолов с мочевиной или оксиметилмочевин с одноатомным фенолом образуются, как правило, соконденсаты с несимметрично замещенными метиленовыми группами. В первом случае образование соконденсатов происходит параллельно с конкурирующей реакцией гомоконденсации фенольного компонента. Во втором случае реакция соконденсации протекает с гораздо большей скоростью, обусловленной эффективностью электрофильной атаки ароматического ядра карбониевыми ионами, образовавшимися в кислой среде из оксиметилмочевин. Гомоконденсация мочевины имеет в этом случае малосущественную роль.

Реакция оксиметильных производных фенолов с оксиметильными производными мочевины. Изучены реакции ДМ-п-Кр с ДММ в среде уксусной кислоты. В качестве примера некоторые спектры реакционных смесей представлены на фиг. 5.

Выясняется, что в ходе конденсации не образуется продуктов соконденсации с несимметрично замещенной метиленовой группой, а также продуктов гомоконденсации мочевины с метиленовыми группами. Об этом свидетельствует отсутствие сигналов в диапазоне 4,0-4,4 м.д. в ДМСО, характерных для названных групп. Реакция в этих условиях ограничивается образованием диметиленэфирных групп в различном окружении. Образовавшиеся в первую очередь сигналы при 4,64 и 4,72 м.д. в ДМСО принадлежат диметиленэфирным группам гомоконденсата мочевины. Те же сигналы присутствуют в спектрах конденсации ДММ в уксусной кислоте и аналогично при углублении конденсации сливаются в широком диапазоне при 4,65-5,0 м.д. Наличие типичных сигналов в пиридине при 4,7-4,8 м.д. подтверждает образование гомоконденсатов п-Кр с диметиленэфирными группами. Однако эта реакция происходит с гораздо меньшей скоростью, на что указывает и присутствие сигнала при 4,56 м.д. в ДМСО (исходный ДМ-п-Кр). Расширение полосы в сторону более слабого поля в отношении последнего объяс-



Фиг. 5. Характерная часть спектра ЯМР ^1H реакционной смеси ДМ-п-Кр:ДММ: $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1:4$, 4 часа при 100°C :
 А - в смеси ДМСО и ацетона 1:1; Б - в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (растворимая часть 87 %).

няется появлением новых сигналов, принадлежащих несимметрично замещенным диметиленэфирным группам производных п-Кр и мочевины.

Выводы

1. Исследованы закономерности совместной конденсации одноатомных фенолов, мочевины и формальдегида, связанного в оксиметильные производные. Определена структура продуктов реакции методом ЯМР ^1H .

2. Показано, что в щелочной среде продуктом реакции является фенолформальдегидный гомоконденсат; мочевины в со-конденсации не участвует.

3. Продуктами реакции оксиметильных производных одноатомных фенолов с мочевиной в среде уксусной кислоты явля-

ются соконденсат с несимметрично замещенной метиленовой группой и фенолформальдегидный гомоконденсат.

4. Доказано преимущественное образование соконденсата с несимметрично замещенной метиленовой группой при реакции оксиметильных производных мочевины с п-крезолом в среде уксусной кислоты.

5. Показано, что при реакции диоксиметил-п-крезола и N, N'-диоксиметилмочевины в среде уксусной кислоты образуются только различные диметиленэфирные производные.

Л и т е р а т у р а

1. Каменков С.Д., Гамова И.А., Эльберт А.А. Исследование модифицированного связующего на основе карбамидной и новолачной фенолформальдегидной смолы. - Известия вузов, Лесной журнал, 1981, 3, с. 94-97.

2. Козлова Г.И., Дубиковская Л.В., Швец Д.П., Середя Н.И. Химизм взаимодействия фенола, мочевины и формальдегида. - Получение, свойства и применение фенопластов и ионообменных смол. М., 1976, с. 73-75.

3. Ishida S., Kura Y., Kaneko K. Formation reaction of thermosetting resins. VI Incipient formation reactions of phenol-urea-formaldehyde cocondensation resins. - Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, 73, 6, p. 1206-1211, CA 73, 88574 f (1970).

4. Петров Г.С., Цветкова М.Е. К вопросу о совмещении карбамидных и фенольных смол. - Тр. ХТИ им. Д.И. Менделеева, 1959, 29, с. 23-33.

5. Егорова А.Б., Трубникова Г.М., Горбунова Т.К. Исследование технологического процесса для непрерывного производства фенолоспиртов. - Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1978, 5, с. 30-32.

6. Martin R.W. Reaction of dimethylolurea with phenols. - J. Org. Chem., 1952, 17, p. 342-343.

7. Pochwalski J., Zowall H. Interaction of condensation products of phenol and urea with formaldehyde. - Roczniki Chem., 1959, 33, p. 661-667.

8. Ishida S., Masumi J., Kaneko K. Preparation of heat-setting resins. VII Cocondensation of monomethylolphenol with monomethylolurea. - Kanazawa Dai-gaku Kogakulu Kiyō, 1971, 6, 1, p. 57-65, CA 75, 98874 j (1971).
9. Играшева М., Магруппов Ф.А., Абдурашидов Т.Р. Исследование образования феноло-мочевинных олигомеров. - Узб. хим. журнал, 1976, 4, с. 25-26.
10. De Diesbach H., Wanger O., von Stöckalper A. Etude sur les condensations de la diméthylol-urée avec les dérivés du benzène et du naphthalène. - Helv. Chim. Acta, 1931, 14, p. 355-368.
11. Zigeuner G. Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. - Monatshefte Chem., 1951, 82, S. 175-176.
12. Valogh I., Baranyi A., Szava J., Zeiler B. Ger. Offen. 2.726.114 (1978).
13. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я. Изучение строения мочевиноформальдегидных смол методом ЯМР ^1H . - Высокомолекул. соед., А 20, 1978, 6, с. 1418-1426.
14. Duclair C., Briat J.-C. Analyse par résonance magnétique nucléaire des Polycondensats urée-formol. - J. Appl. Pol. Sci., 1976, 20, p. 1371-1388.
15. Woodbrey J.C., Higginbottom H.P., Culbertson H.M. Proton magnetic resonance study on the structures of phenol-formaldehyde resins. - J. Pol. Sci. A, 1965, 3, p. 1079-1106.
16. Корф Р.В., Вагнер Е.Р. Formation and cure of novolacs: NMR study of transient molecules. - J. Pol. Sci.; Polym. Chem. Ed., 1973, 11, p. 939-960.
17. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Арро З.В. Исследование реакции амидометилирования п-крезола. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 29-37.

18. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г.
Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил- δ -капролак-
тамом в присутствии щелочи. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та,
1977, № 427, с. 21-30.

P. Christjanson, K. Siimer,
A. Suurpere

Amidomethylation Reaction XIX

Reaction of Hydroxymethyl Derivatives of
Monohydric Phenols and Urea

Summary

The condensation reaction of hydroxymethyl derivatives of monohydric phenols and urea has been studied by means of ^1H NMR spectroscopy. In an alkaline medium the phenol-formaldehyde homocondensate is the main product while in the acetic acid medium hydroxymethylphenols react with urea to form cocondensation products as well as phenolic homocondensates. The preferable formation of cocondensation products in the reaction of hydroxymethyl derivatives of urea with p-cresol in acetic acid medium is shown. Under the same conditions the reaction of 2,6-dihydroxymethyl-p-cresol with N,N'-dihydroxymethylurea leads to the formation of various compounds involving the dimethylene ether linkages only.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
СООБЩЕНИЕ XI
КОНДЕНСАЦИЯ СМЕСИ РЕЗОРЦИНА И 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА
СО СВЯЗАННЫМ В ОКСИМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Для регулирования скорости реакции оксиметилирования и конденсации смеси сланцевых алкилрезорцинов, состоящих из компонентов с различной реакционной способностью, применяются различные добавки. Влияние этиленгликоля, капролактама и оксибензола на кинетику некаталитической реакции формальдегида с резорцином (Р) и 5-метилрезорцином (МР) изучено с целью доказать их выравняющий эффект на различающиеся реакционные способности двухатомных фенолов [1]. По соотношениям полученных характерных констант скорости для Р и МР при 60 °С (в воде 1:104, в оксибензоле 1:40, в этиленгликоле 1:2,2) было заключено, что при снижении общей реакционной способности происходит сближение реакционных способностей Р и МР. Константы скорости найдены для Р и МР отдельно.

Определена степень реагирования Р и МР со смесью оксиметилфенолов также в присутствии свободного оксибензола, применяя технологические концентрации реагентов [2]. Интересно, что в присутствии Р и МР количество оксибензола в смеси не уменьшается. Это обстоятельство, конечно, не связано с гомоконденсацией оксиметилфенолов в присутствии Р и МР (см. [3]), но показывает, что связанный в оксиметильные группы формальдегид не выравнивает реакционные способности оксибензола и двухатомных фенолов. В то же время, расход свободного оксибензола в опытах без Р и МР после двухчасовой реакции составляет 25 %. Из Р в аналогичных условиях прореагировало 50 %, что указывает на существенный эффект выравнивания.

На основе вышеизложенных результатов представило интерес изучение влияния этиленгликоля и капролактама на степень реагирования Р и МР при совместной их конденсации с формальдегидом при применяемом в синтезе клеевых смол молярном соотношении реагентов. Такой опыт дает представление о реакционной способности отдельных компонентов реакционной смеси также при технологическом синтезе клеевых смол. В предыдущей статье настоящей серии [3] выяснили, что хотя реакция оксиметилирования/конденсации обоих модельных фенолов, Р и МР, значительно замедляется в присутствии этиленгликоля или капролактама, в условиях конкуренции эффект выравнивания реакционных способностей является несущественным. Слабый эффект наблюдается только в случае этиленгликоля. Суммарно остается непрореагировавшим около 25 % Р и МР, от которого Р составляет в воде 85 %, в этиленгликоле 79 и 87 % в присутствии капролактама. Доля МР составляет 15, 21 и 13 %, соответственно. Этиленгликоль в некоторой степени влияет также на изомерный состав соконденсационной смолы, уменьшается степень 2-замещения Р. Различие в реакционной способности Р и МР отражается также на структуре соолигомеров, менее активный Р остается в основном однократно замещенным и образует большинство концевых групп независимо от длины олигомера, хотя около половины формальдегида расходуется на образование соолигомерных $-CH_2-$ групп.

На основе этих результатов возникает вопрос о возможности выравнивания реакционных способностей Р и МР в случае применения формальдегида в менее доступной форме, а именно, связанной в оксиметильные производные капролактама и оксibenзола. Изучение структуры сополиконденсационных фенолрезорцинформальдегидной и фенол-5-метилрезорцинформальдегидной смол щелочного катализа показало, что несмотря на высокую активность двухатомных фенолов в реакции с формальдегидом, при реакции Р или МР со смесью оксиметилфенолов структура олигомеров и степень конверсии Р и МР определяется, в основном, реакционной способностью отдельных оксиметилфенолов в смеси [4, 5].

В настоящей работе изучается реакция совместной конденсации Р и МР с модельными оксиметильными соединениями, с N-оксиметилкапролактамом (ОМКЛ) и с орто-оксиметилфенолом (салигенином) (С).

Экспериментальная часть. Эквимолярную смесь Р/МР конденсировали с одним молем N-оксиметилкапролактама в расплаве при 80 °С в течение 8 часов аналогично условиям синтеза смол Р/ОМКЛ и МР/ОМКЛ [6, 7]. Смесь Р/МР = 1/1 конденсировали с салигенином в расплаве при 100 °С в течение 2 часов и 20 часов. Протекание реакции определяли по исчезновению $-CH_2OH$ группы, применяя ИК-спектromетрию.

Для анализа конденсатов применяли спектрометрию ЯМР ^{13}C . Спектры снимали при комнатной температуре в 22%-ном растворе дейтеропиридина D_4 для Р/МР/ОМКЛ и в 24%-ном растворе дейтерометанола для Р/МР/С при 125,760 МГц (магнитное поле 11.7 Т) на спектрометре АМ-500 ("Брукер" ФРГ) со сверхпроводящим соленоидом с длительным накоплением сигнала (3000 накоплений по 5 или 8 с.). Химические сдвиги ^{13}C измерены от внутреннего ТМС.

При интерпретации спектров использовали химические сдвиги ^{13}C (ХС ^{13}C) хроматографически разделенных индивидуальных компонентов различных поликонденсатов и синтезированных модельных соединений [3-7].

Обсуждение результатов. Конденсат резорцин-5-метил-резорцин-оксиметилкапролактама (Р/МР/ОМКЛ).

Т а б л и ц а I

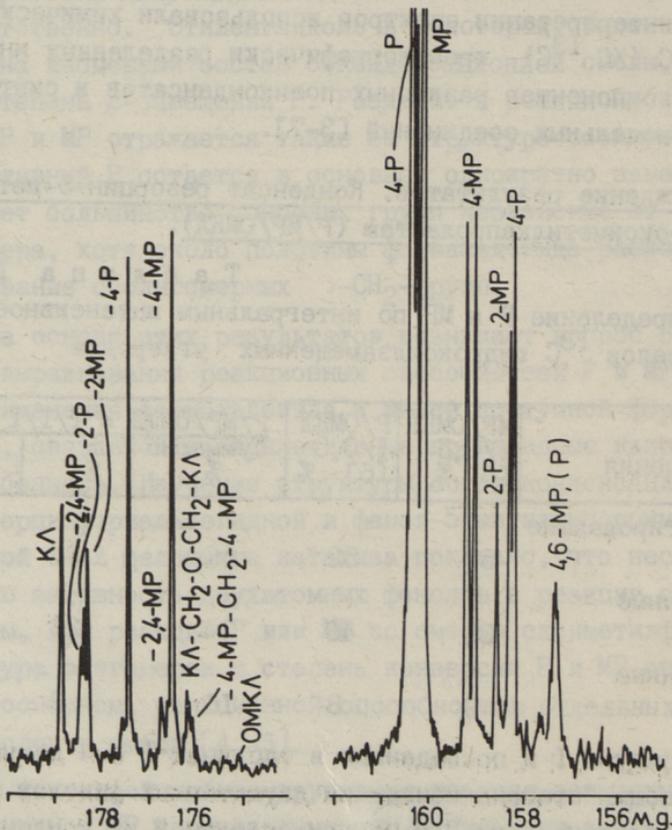
Распределение Р и МР по интегральным интенсивностям сигналов ^{13}C гидроксилзамещенных углеродов

Тип замещения	МР/ОМКЛ	Р/ОМКЛ	Р/МР/ОМКЛ = I/I/I		
	I/0,5 [6] %	I/0,5 [6] %	суммарно %	Р %	МР %
Непрореагировавшие					
фенолы	59	52	56	64	49
4-замещенные					
кольца	32	40	34	28	39
2-замещенные					
кольца	9	8	10	8	12

Из фигуры 1 и приведенных в таблицах 1 и 2 данных видно, что общая степень конверсии двухатомных фенолов не отличается от конверсии Р и МР при отдельной их конденсации. Сходны и другие характеристики конденсатов. Основными продуктами реакции являются однократно амидометилированные Р и

Распределение ОМКЛ по интегральным интенсивностям сигналов ^{13}C карбонильных групп

Соединение	MP/ОМКЛ=1/0,5 [6] %	P/ОМКЛ=1/0,5 [6] %	P/MP/ОМКЛ= =1/1/1 %
N-оксиметил-капролактam	6	0	1
Капролактam	13	10	12
Диметиленовый эфир КЛ	13	5	8
С 4-замещенным Р		66	25
С 4-замещенным МР	50		32
С 2-замещенным Р и МР	18	19	22



Фиг. 1. Спектр ЯМР ^{13}C конденсата Р/МР/ОМКЛ в области сигналов С-ОН и С=О (22%-ный раствор в дейтеропиридине D_4).

MP. В малых количествах присутствуют димерные олигомеры Р и MP, образовавшиеся за счет освобождающегося при разложении ОМКЛ формальдегида. Соответствующие сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C появляются при 22,68 м.д. (MP-CH₂-MP), 29,40 м.д. (P-CH₂-P) и 25,64 (MP-CH₂-P). Около 20 % от ОМКЛ в соединениях с MP связано с димерными олигомерами. При этом образуются соединения с общей формулой MP-CH₂-MP-CH₂-КЛ. Аналогичные соединения с P присутствуют в следах. Степень 2-замещения можно характеризовать соотношением интенсивностей сигналов C2- или C-OH соответствующих колец MP и P. $2\text{-MP}/2\text{-P} \approx 1,5$, что указывает на преимущественное 2-замещение в кольце MP в условиях конкуренции.

Что касается степени конверсии Р и MP в условиях их совместной реакции, то действительно наблюдается заметный эффект выравнивания их реакционных способностей. От непрореагировавших фенолов Р составляет 56 %, MP - 44 %. Более высокая степень прореагирования MP в данных условиях выражается, в основном, в большем количестве гомодимеров MP. Гомодимеры образуются при реакции MP и P с освободившимся из ОМКЛ формальдегидом, но известно, что в этой реакции MP имеет уже большое преимущество перед P. По приблизительной оценке соотношение содержания гомодимеров MP/P=3 (по интенсивностям сигналов ^{13}C замещенных C4 при 118,2 м.д. и 119,3 м.д. для MP и P соответственно).

Из отдельных компонентов и структурных элементов в смеси идентифицированы однократно 4-амидометилированные Р и MP, 2-амидометилированные Р и MP, капролактам, его диметиленовый эфир, N-оксиметилкапролактам, 2,4-амидометилированное кольцо MP, 4-амидометилированный 6,4'-димер MP.

Конденсат резорцин-5-метилрезорцин-о-оксиметилфенол (салигенин) P/MP/C = I/I/I.

Отнесением всех XC ^{13}C идентифицированы в смеси основные компоненты : содимеры C с P и MP, 4,6-, 2-, 2,4-замещенные кольца MP. Высокая чувствительность XC ^{13}C о-замещенного оксибензола к малейшим изменениям в характере, размерах или расположении заместителя ведет к появлению очень большого числа слабых сигналов ^{13}C фенольного кольца, что затрудняет их полное отнесение. Более детальную информацию можно получить анализом алифатической области спектра (фиг. 2), по которой составлена таблица 4.

Т а б л и ц а 3

Распределение Р и МР в Р/МР/С по интегральным интенсивностям сигналов ^{13}C гидроксилзамещенных углеродов

Тип замещения	Суммарно от двухатомных фенолов, %	Р %	МР %
Непрореагировавшие фенолы			
2 ч.	86	94	78
20 ч.	61	80	44
Однократно замещенные кольца			
2 ч.	12	6	17
20 ч.	33	19	45
Двукратно замещенные кольца			
2 ч.	2	-	5
20 ч.	6	I	II

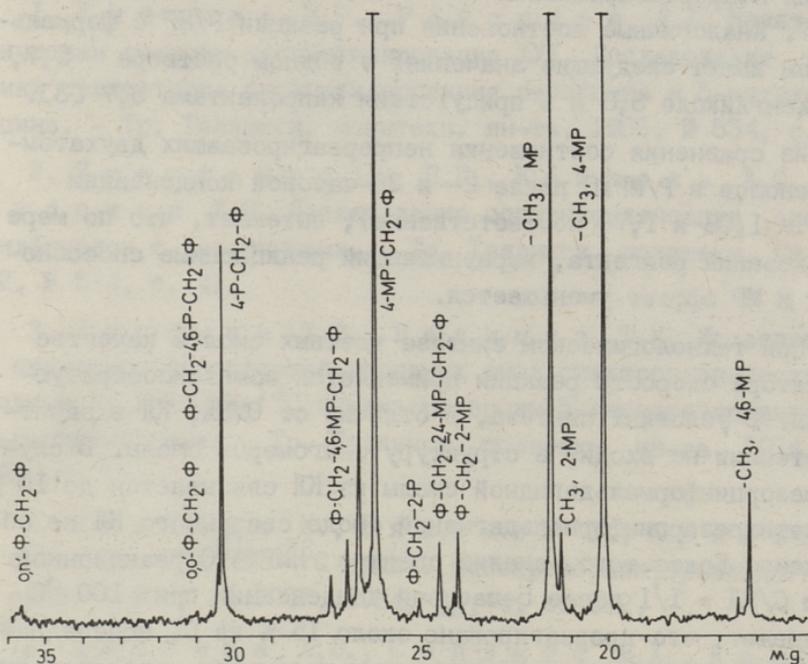
Т а б л и ц а 4

Распределение салигенина в Р/МР/С (20 ч.) по интегральным интенсивностям сигналов ^{13}C $-\text{CH}_2$ -групп

Тип соединения	%
Салигенин	5
о,п'- Φ - CH_2 - Φ	4
о,о'- Φ - CH_2 - Φ	I
4-Р- CH_2 - Φ	17
2-Р- CH_2 - Φ	I
Φ - CH_2 -4,6-Р- CH_2 - Φ	2
4-МР- CH_2 - Φ	41
2-МР- CH_2 - Φ	5
Φ - CH_2 -4,6-МР- CH_2 - Φ	20
Φ - CH_2 -2,4-МР- CH_2 - Φ	4

Из приведенных данных видно, что в течение двух часов степень реагирования салигенина очень низкая и в продуктах связано только 14 % от Р и МР. При синтезе технологической клеевой смолы смесь оксиметилфенолов конденсируют с двухатомным фенолом (соотношением 1/1,2) в течение 2 часов в щелочной среде, в которой от оксиметильных групп сохраняется 20-22 %. Большинство от этого количества принадлежит более стабильным орто- CH_2OH [4]. Лучше оценивать характер продук-

та некаталитической конденсации Р/МР с С после практически-го израсходования $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп (20 ч.).



Фиг. 2. Спектр ЯМР ^{13}C конденсата Р/МР/С в области сигналов $-\text{CH}_2$ -групп (24%-ный раствор в дейтерометаноле).

Салигенин конденсируется преимущественно с МР. Степень конденсации низкая, двукратно замещенные кольца составляют лишь 6 % от Р и МР. Степень 2-замещения также остается низкой, с 2-положением Р связано 1 %, с 2-положением МР – 9 % от С. Гомоолигомеров Р и МР не наблюдается, так как салигенин не разлагается с выделением формальдегида. Не образовалось также диметиленового эфира С, как это наблюдается в тех же условиях без присутствия Р и МР [4]. В опыте с ОМКЛ наблюдалась аналогичная побочная реакция, несмотря на избыток Р и МР. В малых количествах присутствуют фенольные гомоолигомеры.

По количеству непрореагировавших Р и МР можно заключить, что выравнивающий эффект при реакции Р/МР с С является более низким по сравнению с конденсатом Р/МР/ОМКЛ. Соотношения непрореагировавших Р/МР = 1,70, в случае Р/МР/ОМКЛ - 1,27. Аналогичные соотношения при реакции Р/МР с формальдегидом имеют следующие значения: в водном растворе 5,7, в этиленгликоле 3,8 и в присутствии капролактама 6,7 [3].

Из сравнения соотношения непрореагировавших двухатомных фенолов в Р/МР/С после 2- и 20-часовой конденсации (Р/МР = 1,08 и 1,70 соответственно), вытекает, что по мере расходования реагента, выравнивающий реакционные способности Р и МР эффект уменьшается.

При технологическом синтезе клеевых смол в качестве регулятора скорости реакции применяется комплексобразующий КЛ. В условиях синтеза, в отличие от ОМКЛ, КЛ в заметной степени не входит в структуру олигомеров смолы. В случае резорцинформальдегидной смолы из КЛ связывается до 10 %, в 5-метилрезорцинформальдегидной смоле связанного КЛ не обнаружено. Более того, анализ спектра ЯМР ^{13}C реакционной смеси С/КЛ = 1/1 после 5-часовой конденсации при 100 °С показывает, что прореагировано около 15 % из С, присоединения КЛ не наблюдается, единственным продуктом является диметиленовый эфир С, как и при конденсации без КЛ. Фенольные олигомеры появляются только после длительного нагревания С, например, после 12 ч. /100 °С [4].

В ы в о д ы

1. Спектрометрией ЯМР ^{13}C в сильном магнитном поле (11,7 Тесла) изучена реакционная способность резорцина и 5-метилрезорцина при их совместной конденсации с N-оксиметилкапролактамом и орто-оксиметилфенолом (салигенином).

2. Применение в качестве конденсирующего реагента связанного в оксиметильные группы формальдегида ведет к значительному выравниванию относительной реакционной способности резорцина и 5-метилрезорцина по сравнению с таковой в реакции с формалином. При совместной конденсации этих фенолов с формалином наблюдается резко выраженное отличие реакционной способности.

3. N-оксиметилкапролактама является более эффективным регулятором реакционной способности, чем салигенин. Соот-

ветствующие соотношения непрореагировавших резорцина и 5-метилрезорцина составляют 1,27 и 1,70.

Л и т е р а т у р а

1. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. Неката-литическая реакция оксиметилирования XVI. Исследование кинетики совместного оксиметилирования резорцина и 5-метилрезорцина. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 23.

2. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф., Р а у д с е п п Х.Э. Исследование сополиконденсации оксиметилфенолов с резорцинами. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 41.

3. Л и п п м а а Х.В., В я л и м я э Т.К. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами X. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ резорцин-5-метилрезорцинформальдегидных смол. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 586, с. 15.

4. Л и п п м а а Х., В я л и м я э Т., К р и с т ь я н с о н П. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенолрезорцинформальдегидных смол. - Изв. АН ЭССР, 1984, 33, 4, с. 262.

5. Л и п п м а а Х.В., С и й л а т с В.Х., К р и с т ь я н с о н П.Г. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами УШ. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенол-5-метилрезорцинформальдегидной смолы. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 15.

6. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь я н с о н П.Г. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами У. Определение состава хроматографических фракций поликонденсатов 5-метилрезорцина с N-оксиметилкапролактамом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 31.

7. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь я н с о н П.Г. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами IV. Определение состава хроматографических фракций поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапролактамом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 73.

Investigation of Phenol-Formaldehyde
Polycondensation Products with Spectroscopic
Methods XI

Reaction of Resorcinol-5-Methylresorcinol Mixture
with Formaldehyde Bound into Hydroxymethyl Groups

Summary

Study of simultaneous condensation of resorcinol and 5-methylresorcinol with N-hydroxymethylcaprolactam and ortho-hydroxymethylphenol shows that the hundredfold difference in relative reactivities of these phenols toward formaldehyde can be considerably levelled by using chemically bound formaldehyde instead of formalin.

N-hydroxymethylcaprolactam appears to be more effective than o-hydroxymethylphenol with ratios of the unreacted resorcinol/5-methylresorcinol being 1.27 and 1.70 correspondingly.

The difference in reactivities in the case of N-hydroxymethylcaprolactam can be caused by preferential reaction of 5-methylresorcinol with formaldehyde cleaved from the partly decomposed reagent.

УДК 678.6:547.568.5+547.565.2

П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёезель,
А.Н. СаулСОКОНДЕНСАЦИЯ ОКСИМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
МЕТИЛФЕНОЛОВ С РЕЗОРЦИНАМИ

Фенолрезорциноформальдегидные смолы широко применяются при производстве клееных деревянных конструкций. Основным технологическим приемом при их синтезе является сополиконденсация предварительно изготовленных в щелочной среде оксиметилфенолов (ОМФ) с резорцином (Р) или со смесью алкилрезорцинов, содержащих в качестве основного компонента 5-метилрезорцин (5-МР). В связи со сложностью объекта и аналитическими трудностями имеется мало информации и химии фенолрезорциноформальдегидных смол.

При изучении реакции о-оксиметилфенола с Р методом бромирования показано, что реакция в отношении оксиметильного (ОМ) производного имеет второй порядок и продуктом реакции является триоксидифенилметан [1]. Была сделана попытка по спектрам ЯМР ^1H оценить количественное соотношение различных структурных элементов в ацетилированных фенолрезорциноформальдегидных смолах [2]. Методом тонкослойной хроматографии определена относительная скорость реагирования Р и 5-МР со смесью ОМФ в присутствии щелочного катализатора [3].

Более подробная информация о структуре сополиконденсатов Р или 5-МР со смесью ОМФ получена на основе ГПХ/ЯМР ^{13}C анализа [4]. Показано, что изученные смолы близки по структуре. Основными структурными элементами в соконденсатах являются 4,о'- и 4,п'-метиленовые группы. Из-за сложного химического строения смеси ОМФ затрудняется изучение закономерностей их соконденсации с резорцинами.

В данной работе приводятся результаты исследования реакции Р и 5-МР с некоторыми полностью замещенными в активных орто- и пара-положениях оксиметильными и метильными

группами одноатомными фенолами. Изучение хода конденсации и определение структуры продуктов проведено при помощи спектроскопии ЯМР ^1H .

Результаты и обсуждение. Полное растворение продуктов реакции с различной степенью конденсации в пиридине позволяет при снятии спектров определить химические сдвиги протонов метиленовых групп различного замещения. Чтобы легче оценить результаты соконденсации, в таблице I приведены химические сдвиги ^1H исходных ОМ производных и продуктов их некаталитической гомоконденсации в расплаве. Видно, что при конденсации о-ОМ групп образуются димеры или олигомеры только с диметиленэфирными группами. Конденсация п-ОМ групп в тех же условиях происходит с преимущественным образованием метиленовых групп при выделении из промежуточных диметиленэфирных групп формальдегида, вызывающего и появление на спектрах новых сигналов. Гомоконденсация 4,6-диоксиметил-2-метилфенола (ДМ-о-Кр) заканчивается образованием диметиленэфирных групп. Так как ^1H сигналы от п-ОМ и диметиленэфирных групп при реагировании о-ОМ групп совпадают, то трудно определить изомерный состав диметиленэфирных производных, имеющих ^1H сигналы с двумя различными химическими сдвигами (4,47 и 4,76 м.д.). В ходе конденсации протонные сигналы метильных групп исходных фенолов смещаются в сторону сильного поля.

При проведении опытов соконденсации в расплаве при 120°C применяли три различные соотношения ОМ групп и резорцинов (1:0,5; 1:1; 1:2). Только при избытке ОМ производного 3-8 % из ОМ групп связывается в гомоконденсат. Закономерностью при конденсации является смещение ^1H сигналов метильных групп одноатомного фенола в сторону сильного поля и 5-метилрезорцина (5-МР) в сторону слабого поля (см. табл. 2). Поэтому в спектре продукта конденсации п-Мкс или ДМ-о-Кр с 5-МР химические сдвиги приблизительно совпадают и получается узкий однопиковый сигнал. Если сигналы в спектре исходных соединений совпадают, как в случае ДМ-п-Кр и 5-МР (2,11 м.д.), то в спектре продукта конденсации получают сигналы с различным химическим сдвигом (например 1,89 и 2,21 м.д.). Наличие при этом нескольких сигналов и преобладание определенных из них при изменении исходного соотношения реагентов или степени конденсации объясняется мно-

Химические сдвиги ^1H в пиридине, м.Д.

Наименование соединения	В исходном феноле			В гомоконденсате				
	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}_{\text{ар}}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{OH}$
6-оксиметил-2,4-диметилфенол (о-МКс)	4,98	2,08; 2,24	6,75; 6,84	4,73		2,06; 2,21	4,14 (следы)	-
4-оксиметил-2,6-диметилфенол (п-МКс)	4,76	2,32	7,10	4,49		2,28	3,78	-
2,6-диоксиметил-4-метилфенол (DM-п-Кр)	5,02	2,11	7,09	4,74-4,80		2,04-2,07	-	4,98
4,6-диоксиметил-2-метилфенол (DM-о-Кр)	4,73; 5,01	2,25	7,15; 7,24	4,47; 4,76		2,18-2,21	4,14; 3,78 (следы)	4,97

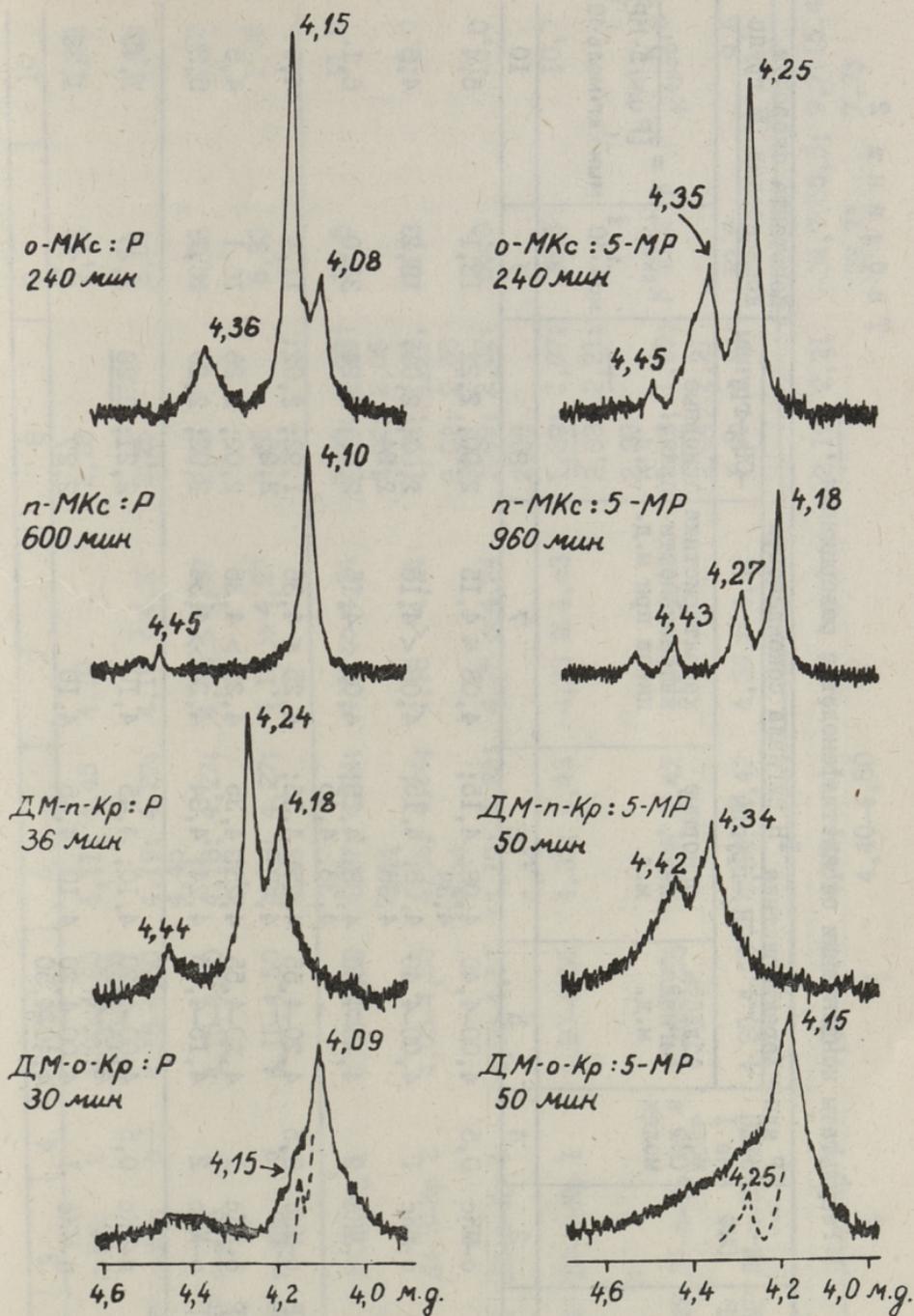
гофункциональностью применяемых фенолов и следовательно, сложным химическим строением конденсатов. Видимо, получение более подробной информации на основе ^1H сигналов метильных групп является малоперспективным.

При соконденсации в спектре появляется ^1H сигнал метиленовых групп в области 4,0–4,5 м.д. (см. табл. 2). При этом приведенные на фиг. 1 некоторые спектры показывают, что сигнал в этой области состоит из нескольких пиков с определенными химическими сдвигами. Сигнал при 4,40–4,50 м.д. (в случае системы о-МКс - Р также при 4,36 м.д.) относится, видимо, к 2-замещенному Р или 5-МР. Его значение является небольшим и при увеличении количества резорцинов интенсивность сигнала уменьшается. Следовательно, при соконденсации в резорцинах происходит преимущественно замещение в двух равных положениях.

^1H сигналы метиленовых групп моно- и дизамещенных резорцинов имеют различные химические сдвиги. Сигнал вследствие повторного замещения появляется в случае Р в более сильном поле и в случае 5-МР в более слабом поле относительно сигнала при монозамещении. В спектре продукта конденсации п-МКс и Р, видимо, сигналы в отношении кратности замещения различия в химическом сдвиге не имеют.

Такое толкование поддерживается и изменением относительной интенсивности сигналов при различном соотношении резорцинов и ОМ производных (см. табл. 2). Увеличение содержания резорцинов в реакционной смеси отражается в преобладающем количестве монозамещенного производного в продукте. Так как при конденсации резорцинов с моно-ОМ производными (о- или п-МКс) образуются только замещенные метилфенолами резорцины, то их нетрудно различить в спектрах по соответствующим узким пикам.

При соконденсации ди-ОМФ с резорцинами образуются сополиконденсаты с различной степенью конденсации, что отражается в уширении пиков в спектрах продуктов. Тем не менее из спектров продуктов конденсации ДМ-п-Кр с Р или 5-МР выясняется, что при избытке резорцинов преобладающими в продукте являются монозамещенные резорцины. Они образуются при реагировании ДМ-п-Кр с одной или двумя молекулами резорцинов. При уменьшении содержания резорцинов в смеси



Фиг. 1. Спектры ЯМР ^1H соконденсатов ($-\text{CH}_2\text{OH}$:P или 5-MP 1:1).

Результаты конденсации оксиметилфенолов с резорцинами

№ п/п	Р или 5-МР	OMΦ	Р или 5-МР на I моль OMΦ в молях	Характеристика I Н сигнала соконденсата			-CH ₂ -Группы		-CH ₃ -Группы		Константа скорости конденсации OM групп	
				область сигнала, м.д.		основные пики, м.д.	характеристика интенсивности пииков при м.д.	основные пики, м.д.	основные пики, м.д.	k _{эксп.} , мин ⁻¹ ·10 ³	k = [Р или 5-МР] мин ⁻¹ ·кг·моль ⁻¹ ·10 ³	
				основные пики, м.д.								
I	Р	о-Мфс	0,5	4,00-4,40	4,08; 4,34	4,15;	4,08 ≤ 4,15	2,00; 2,22	13,1	5,4		
2	Р	о-Мфс	I	4,00-4,40	4,08; 4,36	4,15;	4,08 < 4,15	2,00; 2,08; 2,24	18,2	4,8		
3	Р	о-Мфс	2	4,05-4,50	4,08; 4,35; 4,45	4,15;	4,08 << 4,15	2,08; 2,24	33,0	6,1		
4	5-МР	о-Мфс	0,5	4,20-4,55	4,25; 4,48	4,36;	4,25 ≤ 4,36	1,92; 2,02; 2,26	11,4	4,9		
5	5-МР	о-Мфс	I	4,20-4,55	4,25;	4,35	4,25 > 4,35	2,02; 2,26	16,1	4,5		
6	5-МР	о-Мфс	2	4,15-4,45	4,24;	4,34	4,24 >> 4,34	2,02; 2,25	26,7	5,3		
7	Р	п-Мфс	0,5	4,00-4,20 4,40-4,50	4,10;	4,45	4,10	2,21; 2,26	3,47	1,43		
8	Р	п-Мфс	I	4,00-4,20 4,40-4,50	4,10;	4,45	4,10	2,27	4,78	1,25		

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9	P	п-МКс	2	4,00-4,20 4,40-4,50	4,11; 4,45	4,10	2,28	7,15	1,33
10	5-МР	п-МКс	0,5	4,15-4,50	4,19; 4,27; 4,45	4,19 < 4,27	2,25	3,01	1,29
11	5-МР	п-МКс	1	4,15-4,50	4,18; 4,27; 4,43	4,18 > 4,27	2,25	4,08	1,12
12	5-МР	п-МКс	2	4,15-4,50	4,18; 4,27; 4,43	4,18 >> 4,27	2,25	5,33	1,06
13	P	ДМ-п-Кр	1	4,05-4,50	4,17; 4,24; 4,44	4,17 > 4,24	1,95; 1,99; 2,02; 2,06	39,6	11,0
14	P	ДМ-п-Кр	2	4,05-4,50	4,18; 4,24; 4,44	4,18 < 4,24	1,95; 1,99; 2,02; 2,06	51,3	10,0
15	P	ДМ-п-Кр	4	4,05-4,50	4,17; 4,23; 4,44	4,18 << 4,24	1,99; 2,02; 2,06	66,0	10,0
16	5-МР	ДМ-п-Кр	1	4,20-4,55	4,33; 4,43	4,33 ≈ 4,43	1,89; 1,97; 2,03; 2,21;	36,5	10,7
17	5-МР	ДМ-п-Кр	2	4,20-4,55	4,34; 4,42	4,34 > 4,42	2,29 1,89; 1,99; 2,04; 2,21	46,2	9,6
18	5-МР	ДМ-п-Кр	4	4,20-4,55	4,34; 4,42	4,34 >> 4,42	1,90; 2,21	57,8	9,6
19	P	ДМ-о-Кр	1	4,00-4,50	4,09; 4,40-4,50	4,09	2,19; 2,21	34,7(55,5; 27,7)	9,7(15,4; 7,7)

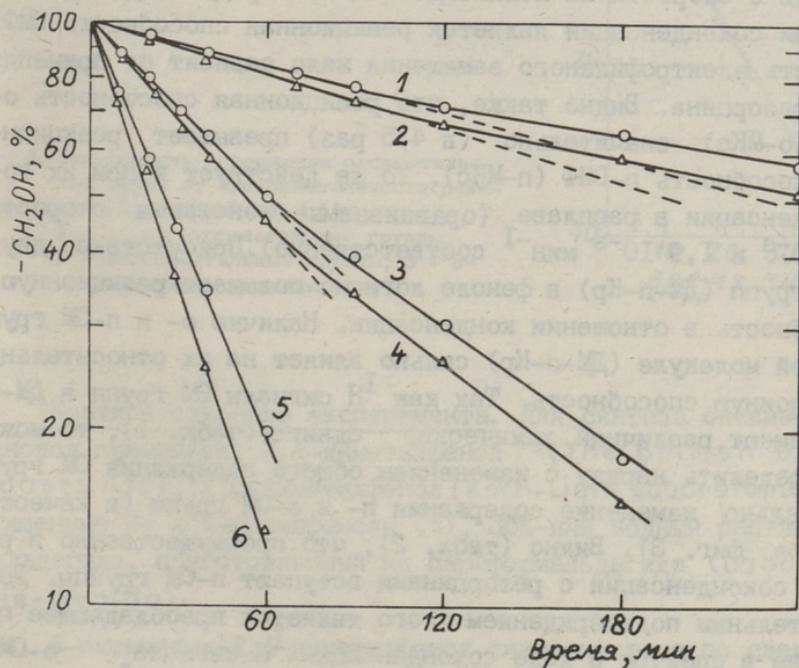
Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	P	ДМ-о-Кр	2	4,40-4,50	4,09; 4,40-4,50	4,09	2,19; 2,21	42,0(57,8; 32,2)	8,2(11,2; 6,3)
21	P	ДМ-о-Кр	4	4,00-4,50	4,09; 4,15; 4,40-4,50	4,09 > 4,15	2,22	46,2(60,2; 37,5)	7,0(9,1; 5,7)
22	5-МР	ДМ-о-Кр	I	4,05-4,55	4,17; 4,25-4,29	4,17	2,18-2,19	30,1(39,6; 22,0)	8,8(11,6; 6,4)
23	5-МР	ДМ-о-Кр	2	4,00-4,50	4,15; 4,25	4,15	2,18	32,2(36,5; 28,9)	6,7(7,6; 6,0)
24	5-МР	ДМ-о-Кр	4	4,00-4,50	4,16; 4,27; 4,40	4,16	2,18	36,5(43,3; 30,1)	6,1(7,2; 5,0)

В скобках показана константа скорости конденсации п- и о-ОМ групп

увеличивается доля двухзамещенных резорцинов, и монозамещенные резорцины присутствуют также в качестве концевых групп сополиконденсатов. То же самое, видимо, относится и к продуктам конденсации ДМ-о-Кр с Р или 5-МР. Однако в этом случае разьединение отдельных сигналов затрудняется, так как кроме кратности замещения в резорцинах добавляется и влияние изомерного состава конденсатов, исходя из присутствия о- и п-ОМ групп в ДМ-о-Кр.

При изучении хода соконденсации выяснилось, что скорость конденсации находится в линейной зависимости от содержания ОМ групп в реакционных смесях. Приведенные на фиг. 2 некоторые примеры показывают, что линейная зависимость логарифма концентрации ОМ групп от времени при избытке резорцинов действует практически на протяжении всего опыта. При увеличении соотношения ОМ групп и резорцинов, видимо,



Фиг. 2. Зависимость содержания оксиметильных групп от продолжительности реакции:

- 1 - п-МКс:5-МР (1:0,5), 2 - п-МКс:Р (1:0,5),
- 3 - о-МКс:5-МР (1:0,5), 4 - о-МКс:Р (1:0,5),
- 5 - о-МКс:5-МР (1:2), 6 - о-МКс:Р (1:2).

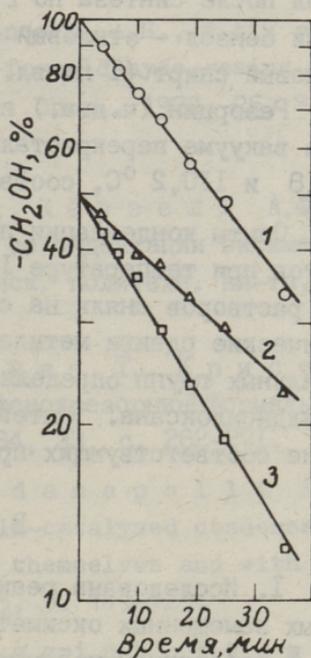
вследствие различной скорости повторного замещения в резорцинах с определенного момента происходит отклонение от линейной зависимости. В случае ди-ОМФ отклонение от линейной зависимости меньше выражено.

Полученные экспериментальные константы псевдомономолекулярной реакции ОМ групп приведены в табл. 2. С учетом различной исходной концентрации резорцинового компонента рассчитаны также константы скорости второго порядка, приближающиеся к истинным константам скорости, действующим при условии большого избытка резорцинов.

Выясняется, что Р и 5-МР имеют небольшую разницу в скорости реагирования с ОМФ. При этом некоторое преимущество во всех сравниваемых опытах в скорости соконденсации имеет Р. Это значит, что на основе относительной скорости реакции оксиметилирования различных резорцинов нельзя сделать выводов о скорости их поликонденсации. Определяющим фактором при соконденсации является реакционная способность ОМФ. Скорость электрофильного замещения мало зависит от применяемого резорцина. Видно также, что реакционная способность о-ОМФ (о-МКс) значительно (в 4-5 раз) превышает реакционную способность п-ОМФ (п-МКс). То же действует и при их гомоконденсации в расплаве (сравниваемые константы скорости $9,2 \cdot 10^{-3}$ и $1,9 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ соответственно). Присутствие двух о-ОМ групп (ДМ-п-Кр) в феноле логично повышает реакционную способность в отношении конденсации. Наличие о- и п-ОМ групп в одной молекуле (ДМ-о-Кр) сильно влияет на их относительную реакционную способность. Так как ¹Н сигналы ОМ групп в ДМ-о-Кр имеют различный химический сдвиг (табл. 1), то можно определить наряду с изменением общего содержания ОМ групп и отдельно изменение содержания п- и о-ОМ групп (в качестве примера фиг. 3). Видно (табл. 2), что преимущественно в реакцию соконденсации с резорцинами вступают п-ОМ группы. Дополнительным подтверждением этого является преобладающее появление в спектре в ходе соконденсации ¹Н сигнала о-ОМ группы, в качестве концевой группы соконденсата (¹Н сигнал в случае Р при 4,97-4,99 м.д. и в случае 5-МР при 4,94 - 4,96 м.д.).

Как известно, при конденсации ОМ производных фенола [5, 6] и триоксиметилфенола [7] преимущественно образуются п,п-метиленовые группы. Также и при соконденсации смеси ОМ

производных фенола с резорцинами [4] более высокую скорость имеют *p*-ОМ группы. Если сопоставить эти данные с полученными результатами, то можно предположить, что в смеси ОМ производных фенола предпочтительная конденсация *p*-ОМ групп связана с присутствием ди- и три-ОМ производных.



Фиг. 3. Зависимость содержания оксиметильных групп от продолжительности реакции (ДМ-о-Кр:5-МР 1:1):
 1 - о- и *p*-оксиметильные группы,
 2 - о-оксиметильные группы, 3 - *p*-оксиметильные группы.

Краткое описание эксперимента. Для синтеза оксиметилфенолов применяли: 2,4-диметилфенол (The British Drug Houses Ltd), 2,6-диметилфенол (Koch-Light Laboratories Ltd), очищенные 2- и 4-метилфенолы (ч), 38%-ный водный раствор формальдегида, приготовленный из параформальдегида (Laborchemie-Apolda).

6-оксиметил-2,4-диметилфенол синтезировали по следующей методике. К феноляту, полученному прибавлением на 1 моль 2,4-диметилфенола при охлаждении 1,15 моля гидроксида натрия (40%-ный водный раствор), добавляли в виде водного раствора 1,2 моля формальдегида. Через сутки нейтрализовали 10%-ной уксусной кислотой и экстрагировали диэтиловым эфиром. После отделения эфира под вакуумом продукт перекристаллизо-

вывали 4 раза из смеси бензол - гексан (Т плавл. 56-57 °С). 4-оксиметил-2,6-диметилфенол готовили по [8] и перекристаллизовывали 5 раз из смеси бензол - петролейный эфир (Т плавл. 104-105 °С), 2,6-диоксиметил-4-метилфенол синтезировали по [8] и перекристаллизовывали 3 раза из ацетоуксусного эфира (Т плавл. 132-133 °С), 4,6-диоксиметил-2-метилфенол после синтеза по [9] перекристаллизовывали 3 раза из смеси бензол - этиловый спирт и 2 раза из смеси хлороформ - этиловый спирт (Т плавл. 93-94 °С).

Резорцин (ч.д.а.) и 5-метилрезорцин (Merck) после сушки в вакууме перекристаллизовывали из бензола (Т плавл. 110,8 и 110,2 °С, соответственно).

Опыты конденсации проводили в расплаве исходных компонентов при температуре 120 °С. Спектры ЯМР ^1H для пиридиновых растворов сняли на спектрометре TESLA BS-567, 100 МГц. ^1H химические сдвиги метиленовых групп различного замещения и метильных групп определяли от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана. Интегрированием сигналов получили содержание соответствующих протонов.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция соконденсации в расплаве некоторых замещенных оксиметильными и метильными группами фенолов с резорцином и 5-метилрезорцином при помощи спектроскопии ЯМР ^1H .

2. Определены ^1H сигналы и соответствующие химические сдвиги метиленовых групп, образующихся при соконденсации в условиях изменения соотношения исходных компонентов и степени соконденсации.

3. На основе количественного определения изменения содержания оксиметильных групп приводится кинетическая оценка реакции соконденсации резорцинов с различными оксиметильными производными.

4. Определяющим фактором при электрофильном замещении в резорцинах является реакционная способность оксиметильного производного. Скорость соконденсации мало зависит от резорцинового компонента.

5. Показано, что из монооксиметильных производных диметилфенолов с резорцинами преимущественно реагирует ор-

то-производное, в случае 4,6-диоксиметил-2-метилфенола предпочтительно в реакцию вступают пара-оксиметильные группы.

Л и т е р а т у р а

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

2. Anderson R., Haines A.H., Stark B.P. Analysis of resorcinol-phenol-formaldehyde resins by NMR spectroscopy. - Angew. Makromol. Chem., 1972, 26, S. 171-176.

3. Кристьянсон П.Г., Кёэзель А.Ф., Раудсепп Х.Э. Исследование соконденсации оксиметилфенолов с резорцинами. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 41-49.

4. Липпмаа Х., Вялимяэ Т., Кристьянсон П. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенолрезорциноформальдегидных смол. - Изв. АН Эст.ССР, 1984, 33, с. 262-271.

5. Francis D.J., Yeddapanaralli L.M. Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensations of di- and tri-methylol phenols by themselves and with phenol. - Makrom. Chemie, 1969, 125, p. 119-125.

6. Woodbrey J.C., Higginbottom H.P., Culbertson H.M. Proton magnetic resonance study on the structures of phenol-formaldehyde resins. - J. Polym. Sci., 1965, 3, p. 1079-1106.

7. Jones R.T. The condensation of trimethylolphenol. - J. Polym. Sci., 1983, 21, p. 1801-1817.

8. Walker J.F. Formaldehyde, 3d Ed., New York, Reinhold Publ. Co., 1964.

9. Granger F.S. Condensation of phenols with formaldehyde. - Ind. Eng. Chem., 1932, p. 442-448.

P. Christjanson, A. Köösel,
A. Saul

Cocondensation of Hydroxymethyl Derivatives of
Methylphenols with Resorcinol

Summary

Reaction of cocondensation in melt of 6-hydroxymethyl-2,4-dimethylphenol, 4-hydroxymethyl-2,6-dimethylphenol, 2,6-dihydroxymethyl-4-methylphenol and 4,6-dihydroxymethyl-2-methylphenol with resorcinol and 5-methylresorcinol has been studied by means of ^1H NMR spectroscopy. Quantitative determination of methylol consumption throughout the experiment shows that kinetically the reaction is controlled by reactivity of hydroxymethyl compound. Dependence of the reaction rate on the resorcinol component is of minor importance.

Ortho- CH_2OH appears to be more reactive in monohydroxydimethylphenols whereas in the case of 4,6-dihydroxy-2-methylphenol, the reaction of p- CH_2OH with resorcinols is favoured.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ
СООБЩЕНИЕ IУ. О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Для получения поливинилацеталей в лабораторной и промышленной практике широко используется обработка поливинилового спирта (ПВС) альдегидами. Ацеталирование осуществляется путем постепенного замещения отдельных пар гидроксильных групп и длится долгое время, что дает возможность получать продукты с различной степенью замещения. Реакция протекает в присутствии различных растворителей и катализаторов. Получаемые поливинилацеталы обладают чрезвычайно разнообразными свойствами, которые зависят от качества и способа получения исходного ПВС [1, 2].

Группа японских исследователей [3] изучала взаимодействие ПВС с формальдегидом (ФА) при 70 °С в присутствии сильных минеральных кислот (рН = 0,3–1,05) при молярных соотношениях исходных веществ 1:0,125 – 0,5 соответственно. Эта же система исследована также в более широком интервале концентрации исходных веществ и при различных температурах [4]. Определена и кажущаяся энергия активации взаимодействия ПВС с ФА. $E_{\text{каж}} = 17,4$ ккал/моль.

Проведены и исследования реакции гетерогенного ацеталирования [5].

Целью данной работы было исследование взаимодействия ПВС с ФА при сравнительно высоких величинах рН и изыскание возможностей увеличения времени протекания реакции.

Экспериментальная часть. Был использован ПВС марки II/I ГОСТ 10779-78. Содержание гидроксильных групп в ПВС определяли ангидридом уксусной кислоты. Путем растворения полимера в дистиллированной воде при 80–100 °С получали его 10%-ный раствор, определенное количество которого сме-

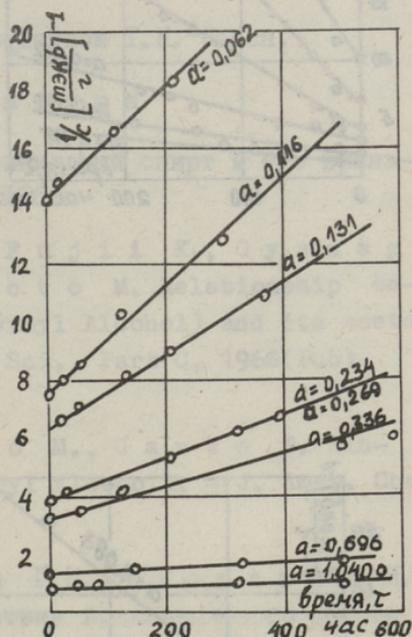
шивали с 1,0 н раствором H_2SO_4 , доводя pH смеси до 1,34, 1,99; 3,51; 6,5 и используя pH-метр MV88. Температуру реакционной смеси доводили до 40 и 60 °С. При непрерывном перемешивании прибавляли определенное количество 34%-ного раствора формалина, не содержащего метанола. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси, взвешивали и определяли содержание непрореагировавшего ФА методом гидросиламина [6].

Обсуждение результатов. Результаты исследований приведены на фигурах 1-4. При значении pH = 6,5 расхода ФА практически не обнаружено. Установлено, что полученные данные по отношению к ФА соответствуют реакции второго порядка, так как зависимость обратного значения концентрации от времени линейная. По уравнению реакции второго порядка были вычислены константы скорости $k_{эф}$. Результаты приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Эффективные константы скорости при взаимодействии
ПВС с ФА

pH	Темп., °С	ПВС : ФА, моль	$k_{эф} \times 10^2$, кг/моль.ч
1	2	3	4
1,34	40	1 : 0,083	1,46
		1 : 0,132	1,23
		1 : 0,250	1,13
		1 : 0,314	1,11
		1 : 0,489	0,98
1,99	40	1 : 0,062	0,38
		1 : 0,116	0,34
		1 : 0,131	0,28
		1 : 0,234	0,24
		1 : 0,269	0,23
		1 : 0,336	0,22
		1 : 0,696	0,20
1 : 1,040	0,16		
1,99	60	1 : 0,090	1,40
		1 : 0,130	1,20
		1 : 0,193	1,18

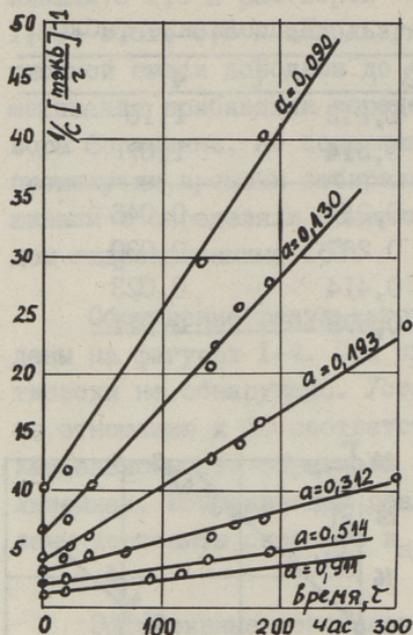
I	2	3	4
		I : 0,312	I,10
		I : 0,514	I,07
3,51	40	I: 0,217	0,046
		I : 0,267	0,030
		I : 0,414	0,023
		I : 0,578	0,011



Фиг. 1. Зависимость обратного значения концентрации ФА от времени в взаимодействии с ПВС, при рН = 1,99 и $t = 40^\circ\text{C}$. а - исходное молярное соотношение ПВС : ФА.

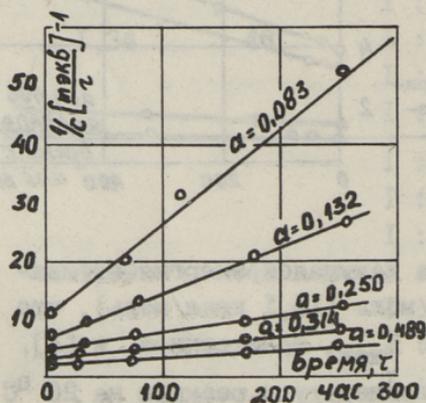
По уравнению Аррениуса найдена кажущаяся энергия активации и получена $E_{\text{каж}} = 63,2$ кДж/моль (15,1 ккал/моль), что удовлетворительно согласуется с $E_{\text{каж}}$, приведенной в [4].

Выяснилось, что снижение температуры реакции на 20°C уменьшает скорость реакции примерно в 4,3 раза, что указывает на сравнительно малую зависимость кинетики реакции от температуры, и ход реакции лучше регулировать изменением рН среды. По значениям констант скорости (см. табл. I) видно, что при увеличении рН от 1,34 до 1,99 при молярном соотношении ПВС : ФА $I : 0,25$ $k_{\text{эф}}$ уменьшается в 5 раз и



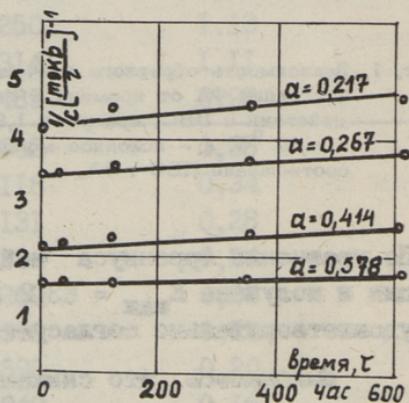
Фиг. 2.

Зависимость обратного значения концентрации ФА от времени в взаимодействии с ПВС, при $\text{pH} = 1,99$ и $t = 60^\circ\text{C}$, α - исходное молярное соотношение ПВС:ФА.



Фиг. 3.

Зависимость обратного значения концентрации ФА от времени в взаимодействии с ПВС, при $\text{pH} = 1,84$ и $t = 40^\circ\text{C}$, α - исходное молярное соотношение ПВС : ФА.



Фиг. 4.

Зависимость обратного значения концентрации ФА от времени в взаимодействии с ПВС, при $\text{pH} = 3,51$ и $t = 40^\circ\text{C}$, α - исходное молярное соотношение ПВС : ФА.

увеличении pH от 1,99 до 3,51 при таком же молярном соотношении ПВС : ФА $k_{эф}$ уменьшается в 8 раз.

В ы в о д ы

1. Изучена кинетика реакции ПВС с ФА в водном растворе в присутствии серной кислоты.

2. Установлено, что с изменением pH реакционной среды можно значительно увеличить продолжительность протекания реакции.

3. Найдена кажущаяся энергия активации реакции ПВС:ФА. $E = 63,2$ кДж/моль.

Работа выполнена под руководством Т.К. Капса.

Л и т е р а т у р а

1. У ш а к о в С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1960.

2. Shibatani K., Fujii K., Oyanaagi Y., Ukida J., Matsumoto M. Relationship between stereostructure of Poly(vinyl Alcohol) and its acetalisation reaction. - J. Polym. Sci., Part C, 1966(Pub), 1969, N 23(Pt 2), p. 647-654.

3. Ogata J., Okano M., Ganke T. Kinetics of the formal of Poly(vinyl Alcohol). - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p. 2962.

4. Кормановская Г.Н., Влодавец И.Н. Кинетика гомогенного взаимодействия поливинилового спирта с формальдегидом в водных растворах. Изв. АН СССР, сер. химич. 1964, 1748 (1965).

5. Синицына Г.М., Влодавец И.Н. Кинетика гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформала. Высокомолек. соед., 6, 1240, 1968.

6. У о р к е р Дж.Ф. Формальдегид. М., Госхимиздат, 1957.

Catalytic Reaction of Hydroxymethylation IV
Kinetics of the Reaction between Polyvinylalcohol
and Formaldehyde

Summary

The H_2SO_4 catalyzed reaction between polyvinylalcohol and formaldehyde has been studied in aqueous solution at 40 and 60 °C. The reaction rate can be changed in a wide range by varying pH of the system from 1.3 to 6.5. The apparent activation energy is found to be 63.2 kJ/mol. The effective rate constant k_{eff} for the second order reaction at pH = 1.99 varies from 0.16 to 0.38 at 40 °C and from 1.07 to 1.40 at 60 °C in dependence upon the mole ratio of the reactants.

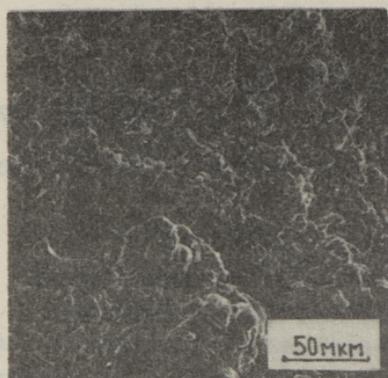
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ
СООБЩЕНИЕ IX. ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ДРЕВЕСИНЫ, ОБРАБОТАННОЙ РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧИ И КИСЛОТЫ

Композиционные материалы на основе древесины мягколиственных пород и алкилрезорцинформальдегидных смол обладают повышенной механической прочностью, формоустойчивостью, малой истираемостью [1, 2].

В данной работе была поставлена цель исследовать с точки зрения структуры химическую стойкость модифицированной смолой ДФК-12 древесины березы.

Образцы пропитанной и натуральной древесины размерами $10 \times 10 \times 1$ мм, влажностью 10–12 % помещали в 10%-ные растворы NaOH и H_2SO_4 на 6, 12, 18, 24 и 36 ч. при температуре 22–25 °С, постоянно перемешивая. Затем промывали их до нейтральной реакции промывных вод и сушили до постоянной массы. Электронно-микроскопические исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе BS-300 ("Тесла", Чехословакия).

Анализ микрофотографий показал, что структура натуральной и модифицированной древесины зависит от выбранного реагента и времени его воздействия. Так, NaOH вызывает разбухание вторичной оболочки клеточных и сосудистых стенок, межсосудистых перегородок натуральной древесины. В результате этого в последних уже после 6 часов воздействия щелочи образуются микротрещины, лестничные перфорационные перегородки теряют жесткость и деформируются (фиг. I, а, б). Наиболее существенные изменения в структуре натуральной древесины происходят после 18-часовой обработки: наблюдается фибриллирование, сильная мацерация древесной ткани, контракция межсосудистых перегородок (фиг. I, в, г).



а)



б)



в)



г)

Фиг. 1. Микрофотографии поверхности древесины березы, обработанной 10%-ным раствором NaOH в течение: а, б - 6 ч; в, г - 18 ч.

Описанные изменения в структуре исследуемого материала можно объяснить максимальным разбуханием целлюлозы в 10%-ном растворе щелочи при 25°C [3]. При этом происходит растворение гемицеллюлоз, расщепление структурных элементов клеточной стенки на более мелкие в результате гидролиза сложноэфирных связей матрицы, вызывающих снижение жесткости древесины [4, 5].

Модифицирование исходной древесины смолой ДФК-12 оказывает защитное воздействие, что зависит от характера отверждения модификатора и качества пропитки. Максимальный защитный эффект обеспечивается в том случае, если смола проникает в клеточную стенку и одновременно отверждается в полости клетки. Тогда в исследуемом интервале времени об-

работки щелочью клеточные стенки практически не разбухают и капиллярно-пористая структура древесины не нарушается (фиг. 2, а, б). Очевидно, что смола, проникая в клеточную стенку и полностью заполняя ее полость, преграждает доступ реагента к целлюлозным молекулам и препятствует разбуханию древесной ткани.



а)



б)



в)



г)

Фиг. 2. Микрофотографии поверхности древесины березы, пропитанной смолой ДФК-12 и обработанной 10%-ным раствором NaOH в течение: а - 18 ч; б - 6 ч; в - 36 ч; г - 24 ч.

Как уже ранее отмечалось [6], смолы ДФК в некоторых случаях в сосудах отверждаются с образованием так называемых шариков, полушарий и прерывистой пленки. Поскольку модификатор растворяется в щелочи, то происходит размывание шариков и полушарий, на месте которых остаются выпуклости, окруженные или покрытые микротрещинами (фиг. 2, б). Обра-

зование микротрещин облегчает доступ щелочи в клеточную стенку, вследствие чего последняя разделяется на фрагменты, лежащие беспорядочно на исследуемой поверхности. В начальные периоды обработки (6, 12 ч) этот процесс носит единичный характер. С увеличением времени воздействия реагента он усиливается, и после 36 часов на поверхности образцов образуются клубкообразные скопления древесной ткани (фиг. 2, в).

Если в полости клетки образуется пленка модификатора, то она только замедляет разбухание и последующее расщепление клеточной стенки.

Межсосудистые перегородки в исследуемых условиях относительно устойчивы к воздействию едкого натра. Их деформирование, а также потеря жесткости лестничных перфораций, разбухание клеточных стенок становится заметным только после 24 ч обработки (фиг. 2, г).

Таким образом, защитный эффект модифицирования в исследуемом интервале времени обеспечивается в течение 18 ч. Вероятно, при этом лигнинуглеводная матрица не разрушается, о чем свидетельствует отсутствие фибриллирования, мацерации и контракции композиционного материала.

Обнаруженные структурные изменения выражены не так сильно, как у натуральной древесины, а наличие их свидетельствует о неравномерности пропитки древесины и нежелательном влиянии растворения модификатора в щелочи.

В результате воздействия 10%-ного раствора серной кислоты в структуре натуральной древесины также происходят изменения, но они отличаются от тех, что наблюдались после обработки щелочью. Подвергая углеводную часть гидролизу, кислота уже после 6 часов воздействия разрушает клеточные стенки древесины, что выражается в образовании глубоких продольных микротрещин, в некоторых местах пересекающих сложную срединную пластинку М+Р (фиг. 3, а). Увеличение времени воздействия приводит к росту количества микротрещин; межсосудистые перегородки отрываются от стенок сосудов и покрываются продольными и поперечными микротрещинами. В связи с этим меняется и внешний вид поверхности изломов (фиг. 3, б). На первых этапах обработки (6, 12 ч) происходит отслаивание сложной срединной пластинки М+Р от S-слоя клеточной обо-



а)



б)



в)

Фиг. 3. Микрофотографии поверхности древесины березы, обработанной 10%-ным раствором H_2SO_4 в течение: а - 6 ч; б, в - 18 ч.

лочки. Дальнейшее воздействие кислоты приводит к сильному разрушению срединной пластинки, т.е. лигнинуглеводного комплекса (фиг. 3, в), а S-слой, состоящий преимущественно из целлюлозы, расслаивается вдоль оси волокна, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярной связи (см. фиг. 3, б).

Введение в древесину смолы ДФК-12 повышает ее химическую стойкость, которая как и в случае обработки щелочью, зависит от характера отверждения модификатора и качества пропитки. Практически защитный эффект обеспечивается в течение 36 ч, если клеточные стенки пропитаны или покрыты пленкой смолы (фиг. 4, а, б). Непропитанные участки подвергаются сильному разрушению (фиг. 4, в). Образование при отверждении полушарий на пленке смолы нежелательно, так



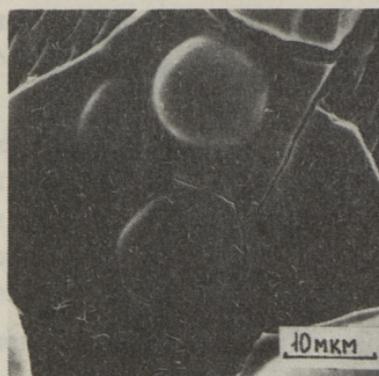
а)



б)



в)



г)

Фиг. 4. Микрофотографии поверхности древесины березы, пропитанной смолой ДФК-12 и обработанной 10%-ным раствором H_2SO_4 в течение: а, в - 18 ч; б - 36 ч; г - 24 ч.

как имеющиеся в них пустоты [6] уменьшают поверхность соприкосновения модификатора с древесиной и тем самым облегчают доступ кислоты в клеточную стенку. Характерно, что в результате обработки кислотой вокруг полушарий образуются микротрещины, происходит отслаивание рядом лежащих участков пленки от поверхности древесной ткани (фиг. 4,г).

В ы в о д ы

I. В исследуемом интервале времени (от 6 до 36 ч) древесина березы, пропитанная смолой ДФК-12 и обработанная 10%-ными растворами $NaOH$ и H_2SO_4 , обладает более высокой химической стойкостью по сравнению с натуральной древесиной.

2. Эффективность защиты зависит от выбранного реагента, качества пропитки древесины, характера отверждения модификатора.

3. Защитный эффект пропитки смолой ДФК-12 обеспечивается в течение 18 ч в растворе щелочи и всего времени обработки в растворе кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. K i j s l e r K.R., K a p s T.K., K r i s t j a n s o n P.G., T a n n e r J.A. Żywice alkilorezorcynowe do termochemicznej modyfikacji drewna. - In: Modyfikacja drewna. Poznan, 1979. 246 s.

2. Р и й с т о п М.А., К а п с Т.К. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение VI. О механической прочности модифицированной смолами ДФК древесины. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 53-59.

3. Н и к и т и н Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л., 1962.

4. Ц и н и т е В.А., Г р а в и т и с Я.А., Э р и н ь ш П.П., Р е б я т н и к о в а А.Ф. Влияние удаления лигнина на набухание и механические свойства древесины. - Химия древесины, 1976, № I, с. 12-20.

5. Э р и н ь ш П.П., Ц и н и т е В.А., В и т о л а И.М. Разрушение структуры клеточных стенок березовой древесины растворами едкого натра. - Деп. ВИНТИ, 1972, № 4318-72.

6. Т а н н е р Ю.А., К а п с Т.К., Н и к и т ч е н к о Л.А. Строение и свойства модифицированной алкилрезорциновыми смолами ДФК древесины. - В кн.: Modyfikacja drewna. Poznan, 1983, cześć I. 200 s.

Thermo-Chemical Modifying of Wood IX
Changes in the Structure of Alkali- and
Acid-Treated Modified Wood

Summary

Changes in the wood structure have been studied by scanning electron microscopy (BS-300 "Tesla" Czechoslovakia) to estimate chemical resistance of birch modified with the resin DFK-12.

It was found that the composite material shows higher chemical resistance than the natural wood after 6- to 36-hour treatment with 10 % solutions of acid and alkali at 22 to 25 °C. Efficacy of protection depends upon the chosen reagent, quality of impregnation and nature of the resin hardening.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ
СООБЩЕНИЕ X
ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ ВДОЛЬ ВОЛОКОН
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ НА БАЗЕ СМОЛЫ ДФК-20

При исследовании механических свойств модифицированной смолами ДФК древесины установлено, что в результате модифицирования больше других показателей увеличивается предел прочности при сжатии вдоль волокон (ППСВВ) [1]. Поэтому индикатором качества модифицирования целесообразно выбирать ППСВВ. Так и сделали при исследовании влияния режимов отверждения смолы в древесине на механические свойства модифицированной березы (МБ). Имеются данные, что уменьшение температуры и времени отверждения улучшает свойства наполнителя и его связь с древесиной [2]. Очевидно, это влияет и на показатели механической прочности.

При использовании смол ДФК в лыжном производстве отверждение смолы происходит во время склеивания лыжного бруса с горячих прессах при температуре 110–120 °С, время склеивания 20–30 мин. Эти режимы установлены исходя из процесса склеивания и найдено, что качество модифицирования соответствует требованиям. Теперь нас интересует, не существует ли в таком случае недоиспользование возможностей повышения механической прочности МБ. При исследовании влияния степени наполнения на показатели механической прочности установлено, что прочность МБ со временем изменяется. Очевидно, после окончания высокотемпературного отверждения процесс полимеризации продолжается при комнатной температуре. Исследованию этих явлений и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть. Образцы для определения механической прочности вырезались из двухметровых лыжных краёв одинакового диаметра. Все краёв были выбраны из нижней части ствола, но без комлевых частей. Для определения ППСВВ использовали методику ЦНИИСК им. В.И. Кучеренко [3], размеры образцов 10x10x10 мм, пресс Р-5, скорость нагружения 2 мм/мин. Для испытания на сжатие было взято 1530 образцов. В эксперименте были использованы образцы с плотностью 530 - 610 кг/м³, а образцы с плотностью 650-700 кг/м³ использовали для предварительных опытов по определению той части факторного пространства, где должен находиться максимум функции отклика. Часть из образцов (плотность 490-720 кг/м³) испытывали без модифицирования для нахождения зависимости ППСВВ натуральной берёзы от плотности.

Для подготовки образцов использовали следующий режим пропитки и сушки:

- вакуумирование (остаточное давление 125 кПа) - 30 минут,
- пропитка под давлением 0,2 МПа - 1 час,
- сушка при температуре 50 °С 24 часа и при температуре 65 °С 24 часа.

Остаточное содержание растворителя в образцах после сушки не более 15 %. Отверждение образцов производили при различных режимах.

В предварительных опытах отверждение смолы проводили при температурах 90, 100 и 120 °С, время отверждения 0,5, 1,2, 4, 6, 8 и 24 часа. По 10 образцов из каждой партии испытывали после ($1 \pm 0,5$) ч, и 10 остальных через 48 дней после окончания отверждения. Ранее было установлено, что 48 дней достаточно для окончания отверждения и при температуре 90 °С.

Если время отверждения выше 2 часов, то происходит постепенное уменьшение ППСВВ. Максимум ППСВВ находится между 0,5 и 2 часами при всех трех температурах. Для варьирования факторов выбирались следующие уровни:

- 1) для температуры - 90, 100 и 110 °С
($x_1 = -1, 0$ и $+1$)
- 2) для времени - 0,5, 1,25 и 2 часа
($x_2 = -1, 0$ и $+1$).

Для модифицирования использовали смолу ДФК-20, содержание сухого вещества (ССВ) в пропиточном составе было 20 и 30 %. Эксперимент планировали с помощью ортогонального центрального композиционного планирования [4]. Функция отклика отыскивается в виде

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2. \quad (I)$$

Количество образцов в каждом эксперименте 20 + 20 (20 штук испытывали 2-2,5 часа, а остальные 20 - 48 дней после окончания отверждения), опыт повторяли 2 раза, при ССВ 20 и 30 %.

Для каждого образца рассчитали следующие показатели:

ρ_0 - плотность исходной древесины;

ρ - плотность древесины после модифицирования;

s - степень наполнения [5],

$$s = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m - масса образца после модифицирования;

m_0 - исходная масса;

f - коэффициент объемного остаточного разбухания,

$$f = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V - объем образца после модифицирования;

V_0 - исходный объем;

σ_c - ППСВВ модифицированной березы;

$\sigma_c / \sigma_{сн}$ - отношение ППСВВ модифицированной березы к ППСВВ натуральной березы при ρ_0 .

Следует отметить, что данные, опубликованные нами ранее по ППСВВ модифицированной березы (I и др.), несколько завышены, так как не учитывалось увеличение поперечного сечения образцов в результате модифицирования.

Результаты и обсуждение

Результаты опытов представлены в таблице I. Показатель $\sigma_c / \sigma_{сн}$ добавлен по той причине, что модели в виде (I), построенные с использованием ППСВВ, оказались неадекватными.

$\sigma_c / \sigma_{сн}$ определяли для каждого образца отдельно, для $\sigma_{сн}$ найдено, что $\sigma_{сн} = -11,8 + 0,188 \rho_0$ (МПа).

Зависимость от плотности остается линейной и для МБ, например, при температуре 110 °С и времени отверждения 2 часа

$$\sigma_c = -28,5 + 0,257 \rho \quad (\text{МПа, ССВ 20 \%}) \text{ и}$$

$$\sigma_c = -98,6 + 0,337 \rho \quad (\text{МПа, ССВ 30 \%}).$$

Т а б л и ц а I

Результаты определения ППСВВ при различных режимах отверждения (48 дней после отверждения)

t°, °C	T, ч	С С В 20 %			С С В 30 %			σ _c /σ _{сн}
		ρ, кг/м ³	ППСВВ, МПа	ΔППСВВ, %	ρ, кг/м ³	ППСВВ, МПа	ΔППСВВ, %	
90	0,5	670	138,0±4,46	+16,1	717	141,2±4,46	+6,0	1,479
	1,25	673	136,1±2,92	+6,3	721	138,3±3,35	+3,4	1,449
	2	662	138,7±3,92	+7,1	731	143,9±3,43	+6,7	1,511
100	0,5	666	140,2±4,56	+9,3	721	145,3±5,50	+5,6	1,510
	1,25	652	142,4±4,73	+10,4	713	142,4±5,29	+1,0	1,493
	2	655	137,1±4,37	+1,6	714	145,8±4,50	+3,3	1,532
110	0,5	674	143,6±2,78	+4,5	733	144,7±2,69	-7,2	1,536
	1,25	667	144,1±2,64	+11,9	754	154,0±3,19	-0,8	1,626
	2	661	141,1±3,66	+7,2	738	148,3±2,58	-8,2	1,602

Примечания: I. Доверительные интервалы с вероятностью 95 %

2. Обозначения в таблице: t° - температура отверждения, T - время отверждения,

ΔППСВВ - изменение ППСВВ, определенное через 48 дней после окончания отверждения по сравнению с ППСВВ, определенным через 2-2,5 часа.

Такое соотношение наклонов прямых существовало в большинстве экспериментов.

Для соотношения $\sigma_c/\sigma_{сн}$ найдено, что при ССВ 20 %

$$\sigma_c/\sigma_{сн} = 1,465 + 0,0307 x_1 \quad (\text{ч}), \quad (2)$$

при ССВ 30 %

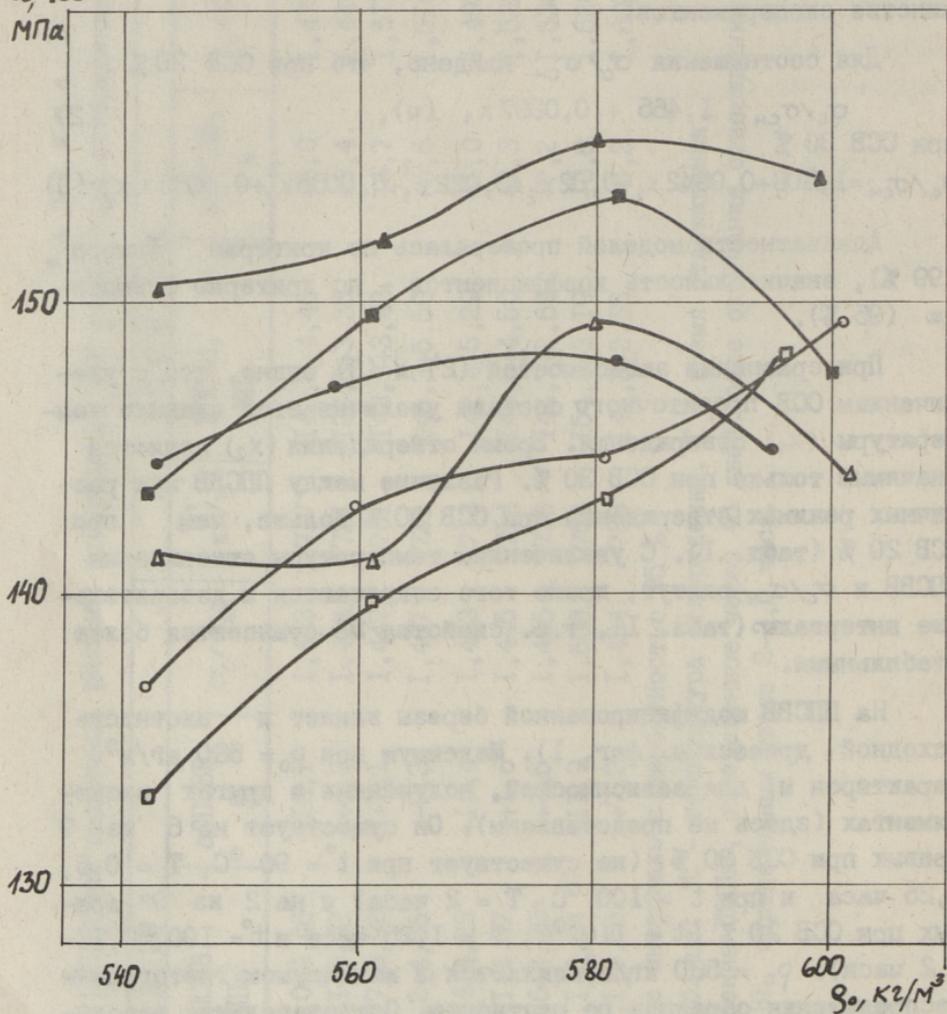
$$\sigma_c/\sigma_{сн} = 1,508 + 0,0542 x_1 + 0,02 x_2 + 0,022 x_1^2 + 0,0055 x_2^2 + 0,0085 x_1 x_2 \quad (3)$$

Адекватность моделей проверялась по критерию Фишера (99 %), значительность коэффициентов - по критерию Стьюдента (95 %).

При сравнении зависимостей (2) и (3) видно, что с увеличением ССВ пропиточного состава увеличивается влияние температуры (x_1) отверждения. Время отверждения (x_2) является значимым только при ССВ 30 %. Различие между ППСВВ при различных режимах отверждения при ССВ 30 % больше, чем при ССВ 20 % (табл. I). С увеличением температуры отверждения ППСВВ и $\sigma_c/\sigma_{сн}$ растут, кроме того сокращаются и доверительные интервалы (табл. I), т.е. свойства МБ становятся более стабильными.

На ППСВВ модифицированной березы влияет и плотность исходной древесины (фиг. I). Максимум при $\rho_0 = 580 \text{ кг/м}^3$ характерен и для зависимостей, полученных в других экспериментах (здесь не представлены). Он существует на 6 из 9 кривых при ССВ 30 % (не существует при $t^\circ = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 0,5, 1,25$ часа и при $t^\circ = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 2$ часа) и на 2 из 9 кривых при ССВ 20 % ($t^\circ = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 1,25$ часа и $t^\circ = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 2$ часа). $\rho_0 = 580 \text{ кг/м}^3$ является и максимумом гистограммы распределения образцов по плотности. Следовательно, вероятность того, что зависимость $\sigma_c = f(\rho_0)$ имеет максимум при средних плотностях, увеличивается при повышении ССВ пропиточного состава, а также при увеличении температуры и времени отверждения. Установлено, что коэффициент объемного остаточного разбухания f имеет минимум при средних плотностях (фиг. 2). Если принять, что явление объемного остаточного разбухания обусловлено проникновением пропиточного состава в клеточные стенки [5], то оно приводит к снижению ППСВВ. Этот вывод подтверждается и данными таблицы 2, показывающими, что $\sigma_c/\sigma_{сн}$ и f имеют отрицательную корреляцию. Очевидно, это связано с повышением хрупкости клеточных стенок,

σ_c , МПа

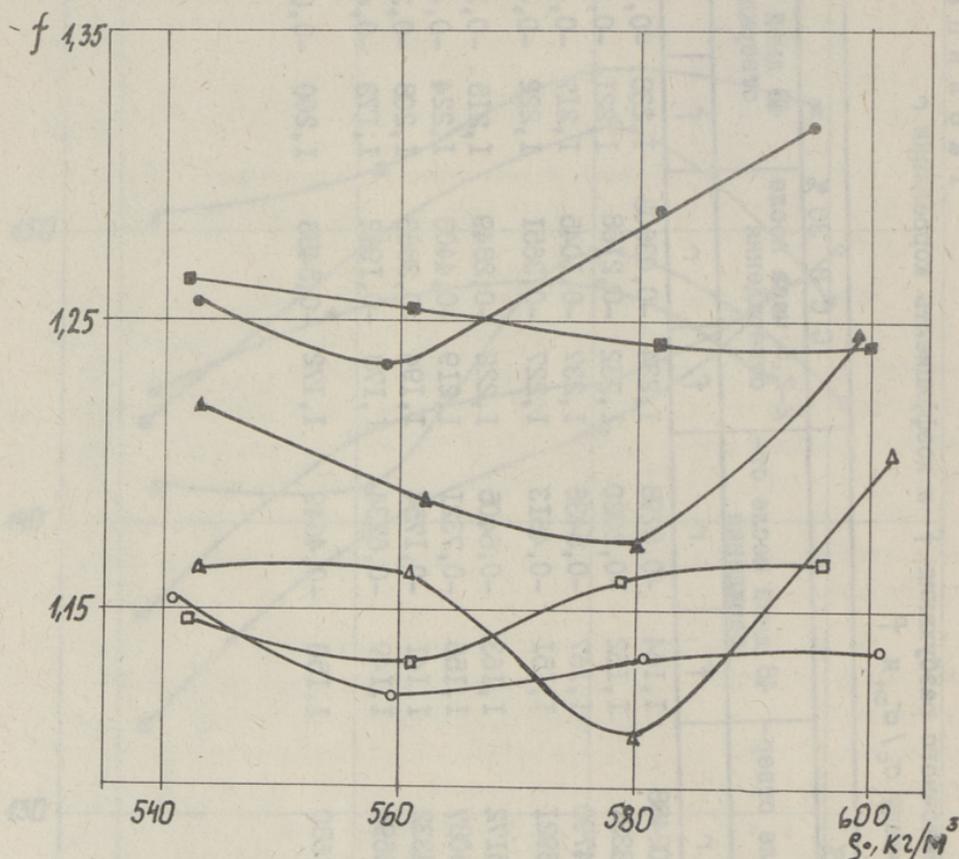


Фиг. 1. Зависимость ППСВВ модифицированной березы (σ_c) от исходной плотности древесины (ρ_0) при температуре отверждения 110 °C:
 ○, △ и □ - ССВ 20 %
 ●, ▲ и ■ - ССВ 30 %
 ○ и ● - время отверждения 0,5 часа
 △ и ▲ - время отверждения 1,25 часа
 □ и ■ - время отверждения 2 часа.

Коэффициенты объемного остаточного разбужания f и коэффициенты корреляции r между $\sigma_c / \sigma_{сн}$ и f

t; °C	T, часов	С С В 20 %				С С В 30 %			
		2-2,5 часа после отвер- ждения		48 дней после от- верждения		2-2,5 часа после отверждения		48 дней после отверждения	
		f	r	f	r	f	r	f	r
90	0,5	1,167	-0,02488	1,164	-0,6798	1,234	-0,03603	1,238	-0,03459
	1,25	1,156	-0,3326	1,162	-0,2020	1,232	-0,2168	1,221	-0,2995
	2,0	1,168	-0,4790	1,167	-0,5436	1,237	-0,1045	1,217	-0,4735
100	0,5	1,159	-0,3921	1,151	-0,4613	1,227	-0,3651	1,222	-0,4597
	1,25	1,170	-0,5172	1,163	-0,6405	1,222	-0,2849	1,215	-0,3759
	2,0	1,156	-0,5087	1,156	-0,7321	1,219	-0,4403	1,224	-0,4925
110	0,5	1,168	-0,4332	1,141	-0,1754	1,194	-0,3863	1,208	-0,3790
	1,25	1,164	-0,3696	1,149	-0,6734	1,178	-0,1962	1,173	-0,4902
	2,0	1,63	0,1680	1,150	-0,4649	1,172	-0,5488	1,200	-0,02599

о чем свидетельствует и увеличение отрицательной корреляции в результате окончательного отверждения, которое доминирует (13 из 18 экспериментов) в таблице 2.



Фиг. 2. Зависимость коэффициента остаточного объемного разбухания (f) от исходной плотности древесины (ρ_0) при температуре отверждения 110°C :

- , △ и □ — ССВ 20 %
- , ▲ и ■ — ССВ 30 %
- и ● — время отверждения 0,5 часа
- △ и ▲ — время отверждения 1,25 часа
- и ■ — время отверждения 2 часа.

Выводы

1. Определены пределы прочности при сжатии вдоль волокон модифицированной березы при различных режимах отверждения.

2. Уменьшение температуры отверждения приводит к уменьшению предела прочности при сжатии вдоль волокон, но при со-

держании сухого вещества в пропиточном составе 20 % это значительно меньше, чем при содержании сухого вещества 30 %.

3. При увеличении содержания сухого вещества пропиточного состава повышается и требуемое время отверждения.

4. Повышение температуры отверждения способствует и повышению предела прочности при сжатии вдоль волокон.

5. Повышение предела прочности при сжатии вдоль волокон наиболее заметно при использовании исходной древесины средней плотности.

Л и т е р а т у р а

1. Р и й с т о п М.А., К а п с Т.К. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение VI. О механической прочности модифицированной смолами ДФК древесины. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 53-59.

2. Л а в н и ч а к М. Производство и использование модифицированной древесины в Польше. - Деревообработ. промышленность, 1977, № 7, с. 29-30.

3. Методы физико-механических испытаний модифицированной древесины. М., Стройиздат, 1973. 47 с.

4. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М., Мир, 1977. 552 с.

5. Р о ц е н с К.А., Б е р з о н А.В., Г у л б и с Я.К. Особенности свойств модифицированной древесины. Рига, Зинатне, 1983. 207 с.

Thermo-Chemical Modifying of Wood X
Ultimate Strength in Compression along
the Grain of DFK-20-Modified Wood

Summary

The influence of curing conditions ($t = 90-110^{\circ}\text{C}$, $t = 0.5$ to 2 hours) of DFK-20 resin in wood on ultimate strength in compression along the grain (USC) is studied and the mathematical models of the process are given. It is found that the raising of temperature rises the USC. If the content of the dry solids in resin is 20 %, the USC depends on temperature only, in the case of 30 % of dry solids the time becomes relevant. The USC depends on the density of the wood before modifying, the maximum USC is obtained at the mean densities.

О.В. Демиденко, А.В. Силлайне,
Г.Я. Короткия

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ
СООБЩЕНИЕ XI

БИОСТОЙКОСТЬ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПРОПИТОЧНОЙ СМЕСЬЮ ДФК-16

Создание древесно-полимерных материалов с целью улучшения физико-механических свойств древесины мягких лиственных пород не всегда обеспечивает необходимую биостойкость модифицированной древесине.

Например, древесина, модифицированная аммиаком, не обладает биостойкостью. На оконных рамах, изготовленных из заболони сосны, обработанной аммиаком, уже через несколько недель эксплуатации наблюдалось развитие гнилостных грибов [1]. Биостойкость модифицированной аммиаком березовой древесины (лигнамона) удалось достичь только благодаря дополнительной пропитке материала раствором борсодержащего состава ББК-2 в количестве не менее 7 кг/м³ [2].

Модифицирование древесины уксусным ангидридом увеличивает стойкость древесины в полевых условиях с 3-х до 20 лет [3]. Средняя потеря веса образцов осины (степень ацетилирования I5,3-227 %) под действием гриба *Coniophora cerebella* составляет 0,6 % [4].

Мягколиственная древесина, модифицированная стиролом - "Лигномер" - считается биостойким материалом без введения дополнительных антисептиков [5].

По данным финских исследователей В. Ахо и Т. Виховайнен [6] древесина березы и ольхи, модифицированная полиакриловой или полиэфирной смолой (содержание полимера в сухой древесине 47-61 %), биостойка для действия гриба *Coniophora cerebella* в течение трех месяцев. Этими же авторами методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по-

казано, что вышеуказанные смолы наполняют полностью полости сосудов и даже клетки либриформа.

Биостойкость модифицированной фенолоспиртами березовой древесины довольно высока. Уже при 5%-ном содержании смолы в древесине потеря массы составляет менее 3 % [7].

Английский исследователь Р.Ф. Шарп [8] провел на натуральной древесине березы сравнительные опыты антисептических свойств ряда фенолов по отношению к грибу *Coriolus versicolor* и установил, что двухатомные фенолы придают древесине большую биостойкость, чем одноатомные, но уступают хлорированным фенолам.

Потеря массы заболони сосны, модифицированной фенолоспиртами и известным антисептиком сланцевым маслом [9], под действием гриба *Coniophora cerebella* составляет 5,5-7,2 % по сравнению с 57,4 % у натуральной древесины, что подтверждает выводы Шарпа [8].

Материалы на основе фенольных смол представляют большой интерес для строительных конструкций.

В Таллинском политехническом институте проводятся исследования по модифицированию мягколиственных пород древесины пропиточными составами на основе сланцевых алкилрезорцинов [10-12]. Древесина, модифицированная смолами типа ДФК (ДФК-12; ДФК-16; ДФК-20), обладает высокими физико-механическими свойствами, химической стойкостью и формоустойчивостью [10; 11].

В настоящей работе изучена биостойкость древесины осины, модифицированной смолой ДФК-16, содержащей одновременно конденсаты одно- и двухатомных фенолов.

Экспериментальная часть. Для определения биостойкости были подготовлены согласно ГОСТ 16712-71 серии образцов (по 10 штук в каждой серии) из древесины, модифицированной смолами ДФК-16, концентрацией от 10 до 50 % и 25%-ной смолой ДФК-16, содержащей борный комплекс $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,5-1,0 %. Пропитка древесины смолами была выполнена по методике [13].

Работа по определению биостойкости образцов выполнялась Институтом химии древесины АН Латвийской ССР по ГОСТ 16712-71 на чистой культуре гриба *Coniophora cerebella* с применением

солодово-агаровой среды вместо земли. Результаты определялись по степени обрастания образцов мицелием гриба в период испытаний и по потере массы в конце эксперимента. После испытания на биостойкость, образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа BS-300 "Тесла" по методике [14].

Результаты и обсуждение. После испытания образцов на биостойкость визуально можно было определить поврежденность только контрольных образцов. Следов разрушения модифицированной древесины заметить не удалось. За 2 месяца биоиспытаний все опытные образцы показали полное обрастание мицелием гриба *Coniophora cerebella*, что указывает на отсутствие токсичных выделений поверхностью модифицированного материала.

Систематизированные результаты на основе протоколов испытаний, проведенных Институтом химии древесины, приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Биостойкость модифицированной древесины осины

Модификатор	Концентрация сухого в-ва в смеси, %	Содержание полимера в древесине, %	Потеря массы древесины, Д, %
нет	0	0	58,7
ДФК-16	10	18,5	9,7
ДФК-16	20	31,0	1,4
ДФК-16	30	42,4	3,9
ДФК-16	40	53,2	8,3
ДФК-16	50	56,9	4,8
ДФК-16 + борн.компл.	25	37,1	0,3

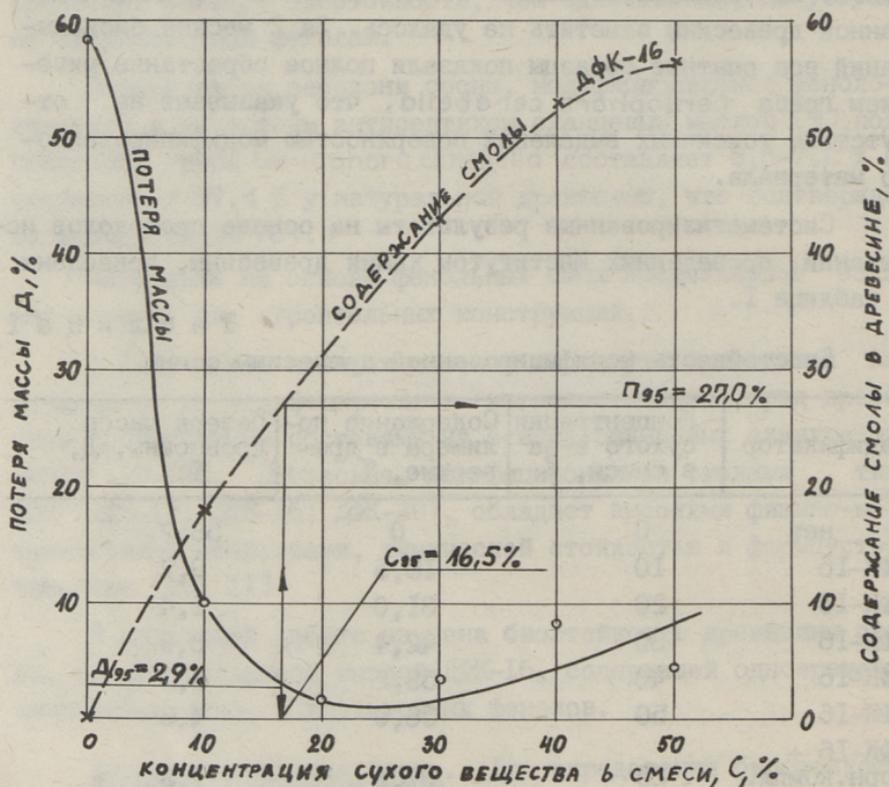
При оценке результатов определения биостойкости строго исходили из требований ГОСТ 16712-71 "Защитные средства для древесины. Метод испытания на токсичность". Средняя потеря массы древесины определялась как среднее арифметическое из потерь массы девяти образцов в трех повторных опытах. Для непропитанных образцов средняя потеря массы составила 58,7 %, что соответствует требованиям ГОСТ (60 ±10 %).

Для каждого образца потеря массы (Д) определялась по формуле:

$$D = \left(1 - \frac{B_k}{B_n}\right) 100,$$

где B_n - масса образца перед стерилизацией, г;
 B_k - масса образца после воздействия гриба, г.

Для определения порогового поглощения (Π_{95}) и пороговой концентрации пропиточной смеси (C_{95}) построены графики изменения средней потери массы и содержания смолы ДФК-16 в древесине в зависимости от концентрации пропиточной смеси (фиг.1).



Фиг. 1. График изменения средней потери массы и содержания смолы ДФК-16 в осине в зависимости от концентрации пропиточной смеси.

Согласно требованиям ГОСТ пороговое поглощение (Π_{95}) соответствует 5 % средней потере массы непропитанной древесины (D_{95})

$$D_{95} = D_K \cdot 0,05 = 58,7 \cdot 0,05 = 2,9 \%$$

где D_K - средняя потеря массы непропитанных образцов, %.

Из графика фиг. 1 видно, что пороговая концентрация для смолы ДФК-16 $C_{95} = 16,5\%$ и пороговое поглощение $P_{95} = 27\%$. Следовательно, биостойкость осинового дерева повышается в 20 раз при введении в древесину алкилрезорциновых смол ДФК-16 концентрацией 16,5% в количестве 27,0% от древесины.

Поскольку другими исследованиями установлено, что для улучшения физико-механических свойств мягколиственных пород является оптимальным содержание смолы в древесине в количестве 20-30%, то можно сказать, что одновременно с достижением оптимальных результатов по физико-механическим показателям достигается и биостойкость древесины.

Кривая, характеризующая потерю массы древесины (фиг. 1), падает весьма интенсивно при увеличении концентрации пропиточной смеси до 10-15%, достигает минимума при концентрации 20-25% и далее поднимается. Наилучшие показатели биостойкости осинового дерева достигаются при пропитке смолой концентрацией от 17 до 30%. При этом содержание смолы ДФК-16 в древесине от 27 до 42%. Ухудшение биостойкости древесины при проведении модифицирования пропиточными смолами, содержащими сухого вещества более 30%, объясняется повышенной вязкостью, что снижает равномерность распределения смолы в древесине и оставляет отдельные участки незащищенными.

Проведенными опытами было также установлено, что добавлением в модифицирующий состав на базе ДФК специальных антисептиков можно получить более высокую биостойкость. Так, например, добавление в пропиточный состав 0,5-1,0% борного комплекса $Nd_2V_4O_7 \cdot 10H_2O$ обеспечивает надежную биостойкость (согласно табл. 1 потеря массы лишь 0,3%).

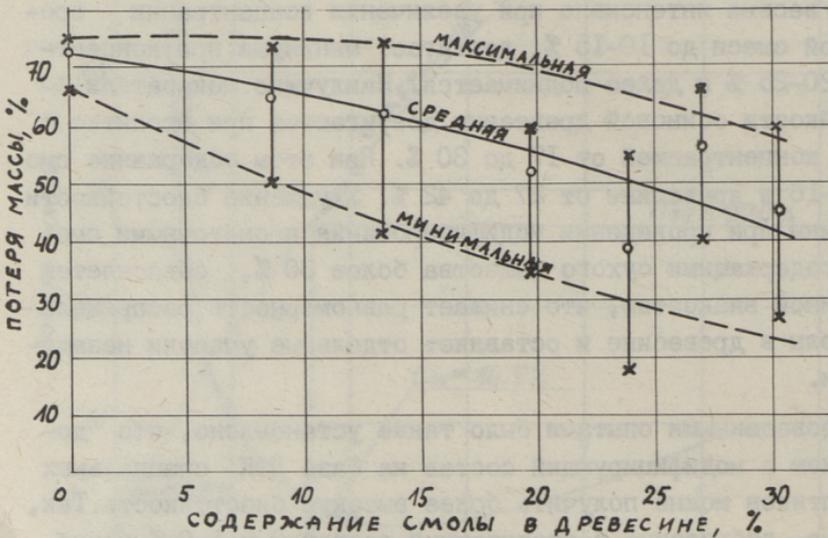
Параллельно образцам малого размера, специально пропитанным для определения биостойкости, была также определена биостойкость образцов, вырезанных из пропитанных досок толщиной 40-50 мм. Результаты этих опытов даны в таблице 2 и на графике фиг. 2.

Полученные результаты показывают, что с увеличением содержания смолы ДФК-16 в древесине биостойкость ее улучшается. Большой разброс результатов потери массы можно объяснить неравномерной пропиткой массивной осинового дерева.

Т а б л и ц а 2

Биостойкость пропитанной в массиве древесины осины

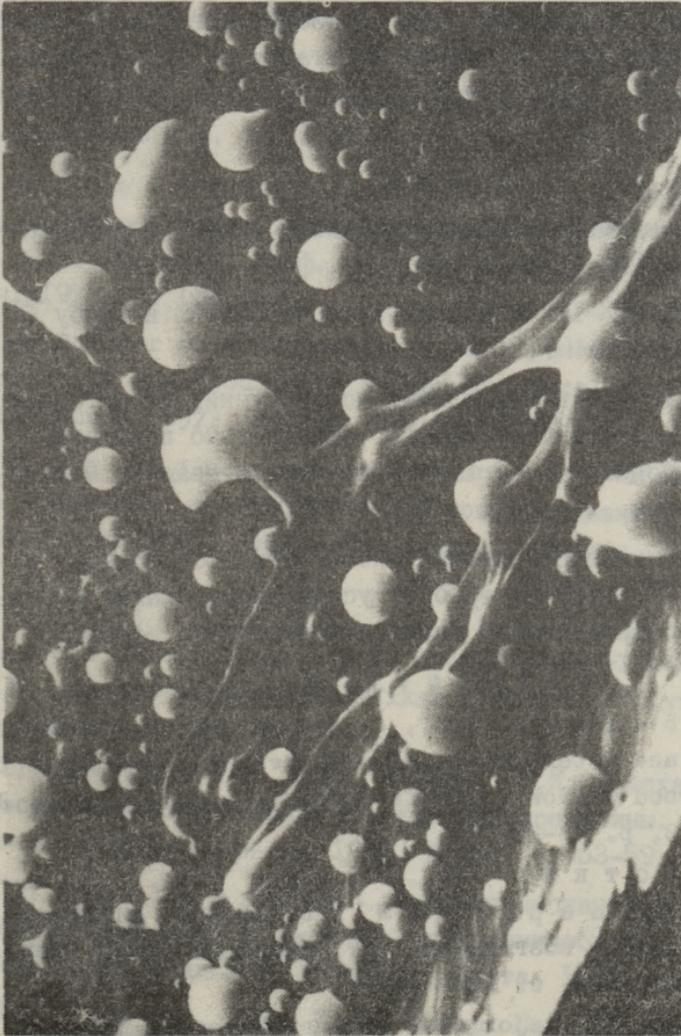
Среднее содержание смолы в древесине, %	Потеря массы, %		
	среднеарифм.	максимальная	минимальная
0	72,2	75	66
8,7	65,1	74	50
13,4	61,9	75	41
19,3	52,0	60	35
23,9	38,8	55	18
27,1	56,4	67	40
30,3	45,3	60	27



Фиг. 2. Биостойкость древесины осины, модифицированной смесью на основе ДФК-16.

Однако надо заметить, что в отличие от образцов, специально подготовленных для определения биостойкости, образцы, вырезанные из модифицированной массивной древесины, биостойкостью практически не обладают.

Это можно объяснить тем, что смола не токсична по отношению к грибу *Coniophora cerebella* (в обоих случаях образцы полностью покрывались мицелием гриба), а биостойкость



Фиг. 3. Распространение гриба *Coniophora cerebella* в сосуде модифицированной осиновой древесины (увеличение $\times 4640$).

достигается чисто механическим защитным влиянием смолы, что наиболее сильно выражается на поверхности модифицированных образцов.

Электронно-микроскопические исследования^х полностью подтверждают вышеприведенные предположения. На снимке (фиг. 3) виден продольный срез осиновой древесины, содержащей 25 % смолы ДФК-16, после испытания на биостойкость. Отчетливо видны гифы гриба, продвигающиеся по шаровидным образованиям смолы.

В ы в о д ы

1. Изучена биостойкость древесины осины, модифицированной смолой ДФК-16.

2. Смола ДФК-16 не токсична по отношению к грибу *Coniophora cerebella*.

3. Биостойкость деревянных конструкций, пропитанных составами на основе смол ДФК-16, значительно повышается, если после пропитки поверхности не обрабатываются механическим способом.

4. Методика определения токсичности пропиточных составов по ГОСТ 16712-71 требует усовершенствования с целью исключения поверхностного защитно-отделочного эффекта.

Л и т е р а т у р а

1. Amburgey T.Z., Johnson B.R. Comparing ammoniation and water-repellent preservative treatments for protecting wood window units from decay. - Forest Prod. J., 1979, 29, N 3, p. 23-28.

2. Короткая Г.Я., Эрмуш Н.А., Калниньш А.Л., Берзиньш Г.В. Защита лигнамона от биоразрушения и возгорания. Мат. Всесоюз. науч.-техн. конф., Гродно, 1979, с. 213-215.

3. Outlook for major wood preservatives examined. - Chem. and Eng. News, 1977, 55, N 46, p. 26-30.

^х Электронно-микроскопические исследования выполнены в ТПИ (т. У.Л. Каллауэс)

4. Р у г е в и ц а А. Биологическая устойчивость ацетирированной древесины березы, липы и осины к воздействию дереворазрушающего гриба *Coniophora cerebella*. - Тр. Латв. с.-х. акад., 1971, № 130, с. 44.

5. L a w r i c z a k M., W a l e n t y n o w i c z T. Lignomer. Poznan, 1979, p. 22.

6. A h o V., V i h a v a i n e n T. Decay tests on wood-polymer combinations. Helsinki, The State Institute for Technical Research, s.a. 1972.

7. С т а й ч е н к о Н.И., В и х р о в Ю.В. Биостойкость древесины березы, модифицированной фенолоспиртами. - Тез. докл. Всесоюзн. конф. по совр. пробл. древесиноведения, Минск, 1971, с. 161-162.

8. S h a r p R.F. The assay of a possible resinous preservative for wood using a standard accelerated test. - Holzforschung, 1973, Bd. 27, H3, S. 99-103.

9. З е м ц о в а Л.И., Ф е д о р о в а Н.И. Биостойкость древесины, модифицированной комбинированным методом. - Материалы Всесоюзн. науч.-техн. конф., Гродно, 1979, Минск, 1979, с. 125-127.

10. K i j s l e r K.R., K a p s T.K., K r i s t - j a n s o n P.G., T a n n e r J.A. Ziwicze alkilorezorcynowe do termochemicznej modyfikacja drewna. Modyfikacja Drewna, Poznan, 1979, p. 2469.

11. Р и й с т о п М.А., К а п с Т.К. О механической прочности модифицированной смолами ДФК древесины. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 53-59.

12. С и л л а й н э А.В. Гидравлическая обработка лиственной древесины в процессе термохимического модифицирования. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, с. 79-85.

13. А а р н а А.Я., Т а н н е р Ю.А., К и й с л е р К.Р., К р и с т ь я н с о н П.Г., Р о к к Ю.А. Пропиточный состав для древесины на основе алкилрезорцинов и NN'-диметилломочевины. - Материалы конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 58-60.

14. Т а н н е р Ю.А., Н и к и т ч е н к о Л.А., К а л л а в у с У.А. Исследование древесины, модифицированной смолами ДФК с помощью сканирующего электронного микроскопа. - Химия древесины, 1982, № 3, с. 106-110.

Thermo-Chemical Modifying of Wood XI
Biological Resistance of Hardwood Modified
with DFK Resins

Summary

Biological resistance of aspen modified with the resin DFK-16 has been studied using standard analysis and scanning electron microscopy. It has been found that the resin is nontoxic with respect to fungus "Coniophora cerebella".

Improvement of the biological resistance of the modified wood can be explained mostly by the effect of mechanical protection provided by the resin film formed on the surface of wood particles.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Развитие строительства деревянных панельных домов требует применения при производстве древесно-стружечных плит (ДСП) фенолформальдегидного (ФФ) связующего, обеспечивающего атмосферостойкость продукции [1]. Однако, ФФ смолы имеют низкую реакционную способность и недостаточную скорость отверждения, что значительно снижает производительность основного оборудования.

Выпускаемые производственным объединением "Сланцехим" дистиллированные сланцевые алкилрезорцины и суммарные водорастворимые двухатомные фенолы из-за высокой реакционной способности могут быть, в принципе, использованы для модификации ФФ смол типа СФЖ. В нашей работе [2] была доказана применимость модификатора из алкилрезорцинов в целях сокращения продолжительности прессования ДСП на ФФ связующем. Суммарные фенолы как более дешевое сырье для этих целей до сих пор не испытаны.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение возможностей использования сланцевых фенолов для изготовления 1) ускоряющего модификатора для смолы СФЖ-3014; 2) связующих для ДСП.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ при синтезе смол использовали:

а) Сланцевые суммарные водорастворимые двухатомные фенолы (СФ) марки Б с содержанием ОН-групп II,65 мэкв/г. Содержание в них бромирующих соединений, перегоняющихся с водяным паром, в пересчете на фенол (содержание свободного фенола) составляло 3,24 %.

б) Дистиллированные сланцевые алкилрезорцины "Алкирез" (АР) с пределами кипения 270–290 °С, с содержанием ОН-групп 13,8 мэкв/г и свободного фенола 1,73 %.

Состав сланцевых водорастворимых фенолов по данным газ-хроматографического анализа приведен в таблице I.

Т а б л и ц а I
Состав сланцевых водорастворимых фенолов

Наименование компонента	Содержание компонентов, %	
	Суммарные фенолы	Алкирез
одноатомные фенолы	0,9	-
резорцин	-	1,2
2-метилрезорцин	1,1	2,2
5-метилрезорцин } 4-метилрезорцин }	28,8	44,9
2,5-диметилрезорцин	12,4	18,3
5-этилрезорцин	11,6	11,1
5-метил-2-этилрезорцин } 4,5-диметилрезорцин }	12,7	12,7
2-метил-5-этилрезорцин	5,0	4,5
2,4,5-триметилрезорцин	5,6	3,0
остальные алкилрезорцины и неизвестные соединения	21,9	2,1

Алкилрезорциновые смолы синтезировали в щелочной среде из вышеназванных сланцевых фенолов. Конденсацию фенолов с формальдегидом проводили в течение 1–1,5 часа при 55–60 °С. Расчетное количество конденсата составляло в случае ускорителя ~50 %, а при изготовлении основных смол ~60 %. Условная вязкость смолы определена вискозиметром ВЗ-4. Содержание непрореагировавшего формальдегида определялось гидроксиламинным методом, содержание щелочи потенциометрическим титрованием, содержание свободного фенола методом бромирования после отгонки с водяным паром. Соотношение исходных компонентов смолы и данные анализа представлены в табл. 2.

Обозначения смол следующие:

МСФ - ускоряющий модификатор для фенолформальдегидной смолы СФЖ-3014;

ССФ - смола из суммарных фенолов, синтезированная в водном растворе;

ССФЭ - смола из суммарных фенолов, содержащая в составе 10 % этиленгликоля;

ССФК - смолы из суммарных фенолов, содержащие с составом мочевины (К). ССФК I получена одноступенчатой конденсацией фенолов и мочевины с формальдегидом в щелочной среде. При синтезе ССФК II в первой стадии фенолы, мочевины и формальдегид конденсировали без катализатора, во второй стадии в присутствии NaOH. В составе этой смолы 10 % этиленгликоля. По данным спектров ЯМР ^1H (TESLA BS 567 100 МГц, растворитель CD_3OD) обе смолы ССФК содержат мочевины в несвязанном виде.

САР - смола из "Алкиреза";

СФАР - смола из "Алкиреза", полученная двуступенчатой конденсацией формальдегида с фенолом и алкилрезорцинами. В первой стадии, при изготовлении фенолоспиртов, конденсацию проводили 6 часов при 60 °С, при этом, по спектрам ЯМР ^1H (в растворе CD_3OD) 85 % формальдегида связано в оксиметильные, 15 % в метиленовые группы. Сокоонденсацию фенолоспиртов с алкилрезорцинами проводили при 96-98 °С в течение 2 часов, в результате чего в смоле осталось около 25 % непрореагировавших фенольных оксиметильных групп.

Смола СФЖ-3014 была получена из ПО "Сланцехим".

ДСП в лабораторных условиях были изготовлены толщиной 17 мм и плотностью 690-710 кг/м³ при температуре прессования 200 °С. Расход связующего составлял 13 % от абсолютно сухого вещества стружки для наружных слоев и 10 % для внутренних слоев.

Результаты и обсуждение

Применение суммарных водорастворимых фенолов при синтезе ускорителя отверждения смолы СФЖ-3014. В таблице 3 приведены результаты испытания ДСП, изготовленных со смолой СФЖ-3014 с добавлением ускоряющего модификатора МСФ, синтезированного из суммарных фенолов. Количество ускорителя составляло 10 массовых частей на 100 массовых частей смолы. Для сравнения приведены ранее полученные данные о физико-механических показателях плит со смолой СФЖ-3014 без моди-

Т а б л и ц а 2

Характеристика связующих для ДСП

Наименование	Соотношение исходных компонентов	NaOH, %	Непро-реаги-ровав-ший ФА, %	Свобод-ный фенол, %	Вяз-кость по ВЗ-4, с
Ускоритель МСФ	СФ:ФА=I:0,45	3,0	0,12	2,2	34,6
Смола ССФ	СФ:ФА=I:0,45	3,0	0,15	2,3	198,0
Смола ССФЭ	СФ:ФА=I:0,45	3,1	0,12	1,8	175,0
Смола ССФК I	СФ:К:ФА= =I:0,5:0,45	3,0	0,11	2,4	220,0
Смола ССФК II	СФ:К:ФА= =I:0,5:0,45	0,5	0,05	2,2	230
Смола САР	АР:ФА=I:0,5	3,0	0,12	0,9	173,5
Фенолоспирты	Ф:ФА=I:2,4	5,2	0,42	0,8	16,0
Смола СФАР	Ф:ФА:АР= =I:2,4:2,4	3,0	0,11	1,2	94,0

Т а б л и ц а 3

Свойства древесно-стружечных плит со смолой СФЖ-30I4 без модификатора и с ускоряющими модификаторами МАР и МСФ

Показатели	СФЖ-30I4 без добавок	СФЖ-30I4 с моди-фикаторами	
		МАР	МСФ
Продолжительность прессования, с/мм	27	20	20
Предел прочности при статиче-ском изгибе, МПа	19,4	19,8	19,6
Предел прочности при статиче-ском изгибе после кипячения, МПа	7,2	9,0	8,6
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,51	0,56	0,58
Разбухание, %	22,1	19,0	20,1
Водопоглощение, %	68,8	70,4	72,0

фикатора и с алкилрезорциновым модификатором МАР [2]. Все данные получены при продолжительности прессования, обеспечивающей требуемый уровень физико-механических показателей ДСП (27 с/мм при использовании СФЖ-30I4 и 20 с/мм при использовании СФЖ-30I4 с модификаторами).

Из таблицы 3 видно, что, несмотря на более низкое качество исходного сырья, МСФ обеспечивает такие же физико-механические показатели ДСП как МАР. Эти данные несколько противоречат ранее полученным результатам испытания смол ДФК-ІАМ и ДФК-І4, изготовленных из СФ или АР, в качестве клеев для древесины [3]. В данном случае, высокие физико-механические показатели ДСП при использовании МСФ объясняются тем, что в модифицированном связующем основной компонент (9І %) - смола СФЖ-30І4 определяет, главным образом, свойства изготовленных плит.

На основе полученных данных можно рекомендовать использование СФ как значительно дешевого сырья по сравнению с АР для изготовления ускоряющих модификаторов отверждения СФЖ-30І4. Однако, необходимо учитывать строгие санитарно-гигиенические требования к связующим в отношении содержания свободного фенола (по ГОСТ 20907-75 для СФЖ-30І4 его содержание лимитируется пределом 0,І %). При использовании модификатора на основе суммарных фенолов содержание свободного фенола в связующем повышается до 0,3 %. Поэтому рекомендуется использовать МСФ только во внутреннем слое плит, так как из-за пониженной температуры (в середине плит 100-110 °С) именно там ускорение процесса отверждения ведет к значительному сокращению продолжительности прессования ДСП.

Применение сланцевых водорастворимых двухатомных фенолов при синтезе связующих для ДСП. В таблице 4 приведены данные испытания ДСП, изготовленных на основе связующих из СФ или АР, характеристика которых приведена в таблице 2. Отвердителем был использован 30%-ный раствор уротропина в количестве 40 массовых частей на 100 массовых частей смолы. Показатели таблицы 4 получены при продолжительности прессования 20 с/мм, обеспечивающей необходимую степень отверждения связующего.

По результатам испытания видно, что независимо от рецептуры и способа изготовления связующего из СФ, физико-механические показатели ДСП значительно ниже показателей ДСП, изготовленных с использованием ФФ смолы СФЖ-30І4 (таблица 3). Ввиду низких свойств плит определение кинетических параметров прессования не оказалось целесообразным.

Т а б л и ц а 4

Свойства древесно-стружечных плит при
использовании в качестве связующего смол
из сланцевых фенолов

Показатели	СФ	СФК I	СФК II	СФЭ	САР	СФАР
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	14,0	14,2	13,6	14,7	19,0	19,0
Предел прочности при статическом изгибе после кипячения, МПа	3,5	2,1	1,9	4,7	8,3	6,8
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,36	0,20	0,19	0,23	0,32	0,28
Разбухание, %	30,4	37,2	35,3	24,0	20,9	17,6
Водопоглощение, %	90,2	96,7	99,0	95,0	75,0	82,5

Недостаточный уровень физико-механических показателей плит определяется свойствами исходных двухатомных фенолов. СФ, с одной стороны, содержат значительное количество соединений неопределенной химической структуры. С другой стороны, высокое содержание алкилированных резорцинов препятствует образованию прочной пространственной структуры в процессе отверждения, т.е. отвержденная смола остается недостаточно структурированной. Учитывая также относительно высокое содержание свободного фенола в синтезированных смолах (см. таблица 2), применение СФ для изготовления связующих для ДСП можно считать необоснованным.

Для сравнения были проведены испытания ДСП, изготовленных на основе связующих из более качественного алкилрезорцинового сырья "Алкиреза" (смолы САР и СФАР). Из таблицы 4 видно, что хотя физико-механические показатели плит в определенной степени повышаются, и в этом случае изготовленные плиты уступают по свойствам плитам со связующим СФЖ-30I4.

В ы в о д ы

1. Исследованы возможности применения сланцевых водорастворимых двухатомных фенолов для получения связующего древесно-стружечных плит.

2. Показано, что в качестве ускоряющего модификатора отверждения фенолформальдегидной смолы СФЖ-30I4 равноценно

применимы смолы на основе сланцевых суммарных водорастворимых двухатомных фенолов или их фракции 270-290 °С ("Алкирез").

3. Установлено, что суммарные водорастворимые фенолы являются неподходящим сырьем для получения основного связующего для древесно-стружечных плит из-за недостаточной степени структурирования смолы в процессе отверждения.

Работа выполнена под руководством П.Г. Кристьянсона.

Л и т е р а т у р а

1. R i e h l G., R a j k o v i c E., K u b i n J., K e h r E. Technologische Untersuchungen mit verschiedenen Phenolharzen zur Spanplattenherstellung und vergleichende Beurteilung ihrer Reaktivität. - Holztechnologie, 1972, 13, S. 14-19.

2. К р и с т ь я н с о н П.Г., Р е й с к а Р.А., С и й м е р К.Ю. Использование модифицированной фенолформальдегидной смолы при изготовлении древесно-стружечных плит. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 586, с. 53-62.

3. К ё э з е л ь А.Ф., Э в е р т М.Х. Влияние фракционного состава смеси алкилрезорцинов на свойства алкилрезорциновых клеевых смол. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 61-70.

R. Reiska, K. Siimer

On the Possibilities of Using Oil-Shale Phenols to Manufacture Particle Boards

Summary

The possibilities to use water-soluble oil-shale alkylresorcinols as a raw material to produce a binder for the particle-board manufacture has been studied.

It is shown that formaldehyde resins of both crude alkylresorcinols as well as the technological fraction "Al-

kyres" (b.p. 270-290 °C) can be used as accelerating modifiers for phenol-formaldehyde resol SFG-3014. However, the crude alkylresorcinols cannot be recommended to produce resin to be used as a basic binder in particle boards because of the insufficient structuration during the curing process.

ЭМИССИЯ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Основным видом связующего при производстве древесно-стружечных плит (ДСП) в настоящее время являются мочевино-формальдегидные смолы. Их высокие технологические показатели (отличная адгезия к древесине, короткое время отверждения и т.д.) при сравнительно низкой цене обуславливают, по-видимому, применение связующих этого типа и в будущем. В то же время ДСП на базе этих связующих не лишены эмиссии токсичного свободного формальдегида (СФА) [1], особенно во влажной среде.

Известно, что при нормальных условиях примерно 0,02 % суммарного СФА находится в газовой фазе [3]. Но именно это количество от суммарного СФА определяет фактически санитарные свойства конкретного ДСП. Следовательно, ключевым вопросом при исследовании эмиссии СФА из ДСП является влияние разных факторов на установление равновесия между газовым и фиксированным в ДСП СФА-ом.

Известно [4], что динамическое равновесие в этом процессе при температуре 22 °С, относительной влажности 35 % и воздухообмене в климакамере 0,5 раз.час⁻¹ устанавливается через 8-10 часов. Уровень эмиссии, для которого представлена математическая модель, зависит в основном от удельной поверхности ДСП в камере, относительной влажности [2, 5], скорости вентиляции камеры [6] и температуры. Характерно, что в литературе в математическую модель не включен возраст ДСП.

При исследовании равновесной эмиссии СФА, однако, мало внимания обращено на причины столь устойчивой фиксации этого вещества в массе ДСП. Сравнительно узкий диапазон

применяемых температур (например, 20–35 °С [1], 8,6–37,8 °С [4] и т.д.) не позволял осуществить заметных сдвигов в изучении состояния СФА в ДСП.

Целью настоящей работы было изучение равновесной эмиссии СФА из ДСП при повышенных температурах.

Экспериментальная часть. В данной работе объектом исследований являлись ДСП толщиной 16 мм на основе мочевино-формальдегидного связующего с начальным содержанием СФА 73,2 мг/100 г по перфоратору [7].

Эмиссионный метод определения равновесного распределения СФА ДСП и между окружающей средой осуществлялся с помощью климакамеры КТК-800 (ГДР). В камеру были помещены образцы ДСП размерами 770х490 мм и с влажностью 7,6%. Степень наполнения камеры плитами составляла $4,87 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Воздух из камеры удаляли с помощью насоса 2DSE-8 через два барботера с водой при температуре +2 °С. Расход анализируемого воздуха (2,5–3,0 л/мин.) контролировался реометром, а количество воздуха, проходящего через барботеры, определялось газовым счетчиком ГСБ-400.

Количество формальдегида в воде определяли сульфитным способом.

Результаты и обсуждение. Для выяснения времени, необходимого для установления равновесных концентраций выделяющегося из ДСП СФА, проводились предварительные исследования, результаты которых представлены в табл. I. Относительная влажность в климакамере при всех экспериментах была 60%.

Из табл. I видно, что при температуре 20 °С равновесное состояние практически достигается за 1 час, при температуре 60 °С – за 7 часов и при температуре 70 °С – за 9 часов. Учитывая это, определялось статическое равновесие в пределах температур 20–60 °С после выдержки образцов в климакамере в течение 7 часов, а при 70 °С – в течение 9 часов.

На первом этапе термической обработки ДСП температуру повышали через каждые 10 градусов до верхнего предела – 70 °С. На втором этапе уменьшали температуру в камере таким же образом. После каждого изменения температуры камеру подвергали вентилированию и определяли содержание СФА в ДСП

перфораторным способом. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1
Образование равновесных концентраций СФА
в климакамере

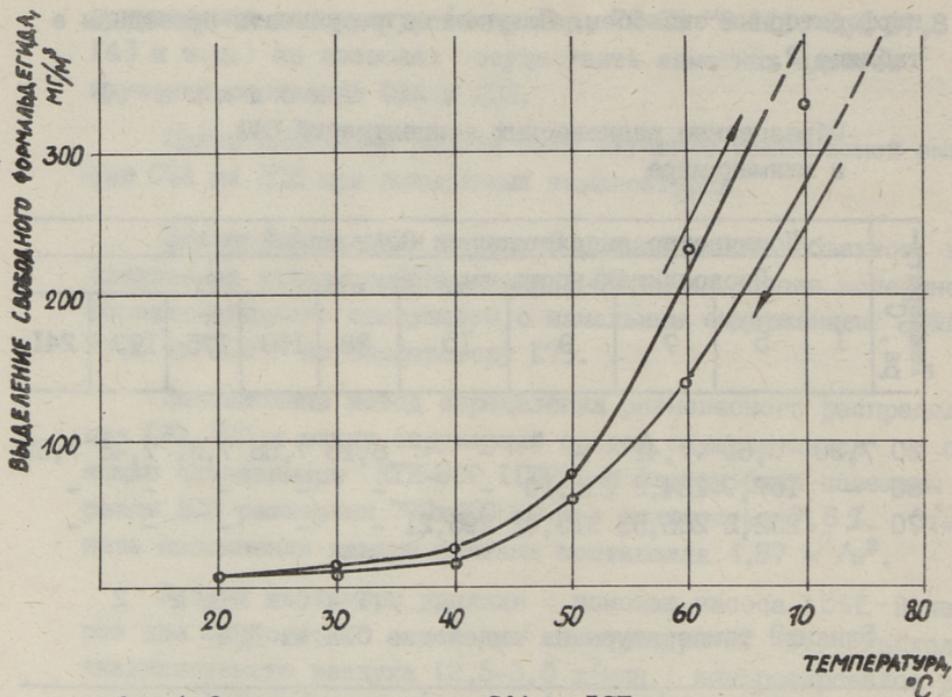
Температура, °С	Количество выделяющегося СФА, мг/м ³									
	Продолжительность выдержки, ч									
	1	5	7	9	15	28	169	175	193	241
20	7,30	7,61	7,41	-	-	8,13	7,58	7,51	7,45	7,39
60	-	157,9	234,2	231,10	-	-	-	-	-	-
70	-	252,2	286,53	315,42	295,21	-	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2
Влияние температуры на выделение СФА из ДСП

Температура, °С	20	30	40	50	60
Равновесная концентрация СФА в камере, мг/м ³	7,75	17,14	25,24	78,32	234,26
Содержание СФА в ДСП, мг/100 г	73,2	65,4	74,2	67,13	71,32

Температура, °С	70	60	50	40	30	20
Равновесная концентрация СФА в камере, мг/м ³	315,46	118,79	63,04	16,17	12,45	7,48
Содержание СФА в ДСП, мг/100 г	63,3	68,5	67,1	68,3	68,4	67,3

Представленные данные показывают, что в интервале температур 40–50 °С выделение СФА резко повышается (см. фиг.1). Причем в интервале 20–40 °С эта зависимость имеет линейный характер [4]. При температурах выше 40 °С процесс выделения СФА подчиняется экспоненциальному закону. При степени наполнения камеры плитами $1 \text{ м}^2/\text{м}^3$ он может быть описан следующими эмпирическими уравнениями:



Фиг. 1. Зависимость выделения СФА из ДСП от температуры.

- в интервале температур 20–40 °C $C = 0,18 t - 2,01$,
- в интервале температур 40–60 °C $C = 7,98 \cdot 10^{-9} t^{5,5}$,

где C - равновесная концентрация формальдегида в воздухе, мг/м³;

t - температура окружающей среды, °C.

По данным, представленным в табл. 2, следует, что содержание СФА в плитах при термической обработке образцов уменьшается незначительно. Интересно отметить, что при температуре 20 °C эмиссия формальдегида составляет только 0,02 % и при 70 °C - 1,1 %.

Имеется существенная зависимость выделения СФА от температуры. При уменьшении температуры от 70 до 20 °C выделение СФА продолжается, но в меньших количествах. Причем при такой циклической термообработке выделение СФА из ДСП остается на прежнем уровне (табл. 2).

Если допускать, что СФА зафиксирован в виде метиленгликоля и его димера во влаге клеточных стенок, то энтальпия эмиссии формальдегида должна быть на уровне 61,1 кДж/моль,

значение, которое найдено для равновесного состояния водных растворов формальдегида [8]. Используя данные настоящей работы на основании уравнения изобары реакции методом наименьших квадратов найдено, что энтальпия эмиссии формальдегида равна 64,1 кДж/моль. Частичная димеризация формальдегида особого значения не имеет. Точка зрения, что эмиссия СФА из ДСП представляет собой обычный процесс равновесия между жидкостью и паром, подтверждается также работой [9], в которой изучено равновесие системы пар-жидкость для метиленгликоля и его трех полимеров. Из вышесказанного следует, что при 105 °С, когда ДСП переходит в абсолютно сухое состояние, СФА должен полностью удаляться (в перфораторе только выделяется СФА из натуральной древесины).

Результаты, представленные в табл. 3, полностью подтверждают это. Следует отметить, что содержание СФА 36,4 мг/100 г восстанавливается в тех же образцах после хранения в камере с относительной влажностью 98 % через 48 часов. Этот факт еще раз указывает на гидролиз мочевиноформальдегидных смол во влажной среде.

Т а б л и ц а 3

Изменение содержания СФА в ДСП при сушке
в термостате (при 105 °С)

Влажность ДСП, %	17,2	13,1	8,1	0,38	0,11	0
Содержание СФА, мг/100 г	44,9	36,4	30,6	10,6	5,4	2,5

Выводы

1. Установлено, что эмиссия свободного формальдегида из древесно-стружечных плит зависит от температуры окружающей среды и заметно усиливается при температуре выше 40 °С.

2. Эмиссия свободного формальдегида по всей вероятности представляет собой равновесную систему: пары метиленгликоля - раствор метиленгликоля в клеточных стенках. Часть метиленгликоля может находиться в виде димера.

3. При переходе в абсолютно сухое состояние происходит полное освобождение древесно-стружечных плит от свободного формальдегида, а при восстановлении прежней влажности

свободный формальдегид вновь появляется, по-видимому, вследствие гидролиза связующего.

Л и т е р а т у р а

1. Berge A., Mellegaard B. Formaldehyde emission from particleboard - a new method of determination. - Forest Prod. J., 1979, 29, 1, p. 21-25.

2. Meyer B. a.o. Comparison of wet and dry Desiccator test methods for formaldehyde emission from UF-bonded wood products. - Forest Prod. J., 1983, 33, 1, p. 35-37.

3. Современное состояние и пути совершенствования качества древесных плит и пластиков. Тезисы докладов конференции. Свердловск, 1984, с. 4.

4. Andersen J.A., Lundqvist G.R., Molhave L. Indoor air pollution due to chipboard used as a construction material. - Atm. Environment, 1975, 9, p. 1121-1127.

5. Myers G.E., Nagaoka M. Formaldehyde emission: methods of measurement and effects of several particleboard variables. - Wood Science, 1981, 13, 3, p. 140-150.

6. Myers G.E., Nagaoka M. Emission of formaldehyde by particleboard: effect of ventilation rate and loading on air-contamination levels. - Forest Prod. J., 1981, 31, 7, p. 39-44.

7. Дерре Н.-Ж., Эрнст К. Taschenbuch der Spanplattentechnik. Stuttgart, DRV-Verlag, 1977.

8. Ениколопан И.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М., Химия, 1968.

9. Gold A., Utterback D.F., Millington D.S. Quantitative analysis of gas-phase formaldehyde molecular species at equilibrium with formalin solution. - Anal. Chem., 1984, 56, p. 2879-2882.

Emission of Free Formaldehyde by Particleboards at Elevated Temperatures

Summary

The free formaldehyde emission from UF-bonded particleboards in the temperature range of 20 to 70 °C is studied.

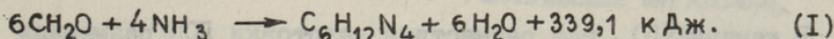
Time limits for attainment of formaldehyde equilibrium at several fixed temperatures in the air of test chamber at zero ventilation rate are determined. It is found that formaldehyde emission increases sharply at the temperatures above 40 °C.

The experiments show that the free formaldehyde in particleboards exists in the form of an aqueous solution of methyleneglycol. It is proved that the level of free formaldehyde in particleboards is determined by the moisture content. There appears to be no free formaldehyde in absolutely dry particleboard specimens.

А.В. Силлайэ, Т.К. Варес, Т.К. Капс

УДЕЛЬНЫЙ РАСХОД АММИАКА ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТАХ

Среди методов, разработанных для понижения содержания и эмиссии токсичного свободного формальдегида (СФА) из древесно-стружечных плит (ДСП) на базе карбамидоформальдегидных смол, одним из самых эффективных можно считать обработку ДСП в среде газового аммиака (ГА). В ходе такой обработки фиксированный в материале СФА связывается в химически стабильный уротропин.

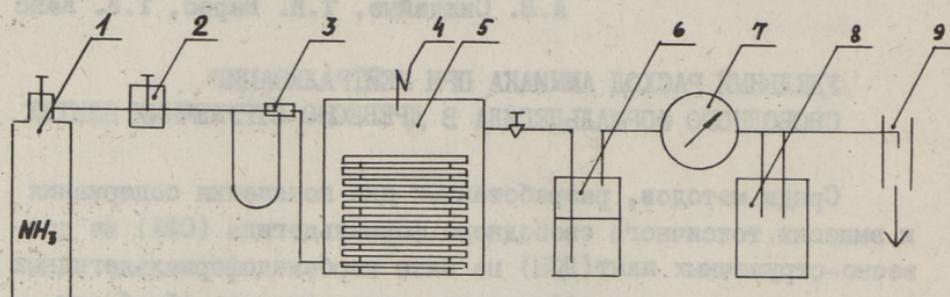


Для технологической реализации метода предложены точные камеры без или с градиентом давления ГА [1]. Внимание заслуживает рекомендация применять при обработке ДСП смесь ГА с озоном [2]. Результаты применения метода, опубликованные в печати, весьма положительные – за 1,5 мин, например, содержание СФА в ДСП понизилось от 95 мг/100 г до 30 мг/100 г [3].

В литературе, однако, имеются и данные о теоретических и прикладных работах в области модифицирования древесины в среде ГА [4] в ходе которого аммиак химически реагирует с компонентами древесины. В результате получают древесину с высокопластичными свойствами, имеются даже сведения о переходе ДСП в пластичное состояние [5]. ГА может также поглощаться во влаге, неизбежно присутствующей в ДСП. Следовательно, целевой процесс нейтрализации СФА в ДСП, по всей вероятности, сопровождается побочными процессами, которые снижают эффективность первого.

Настоящая работа главным образом посвящена выяснению удельного расхода ГА при нейтрализации СФА в ДСП.

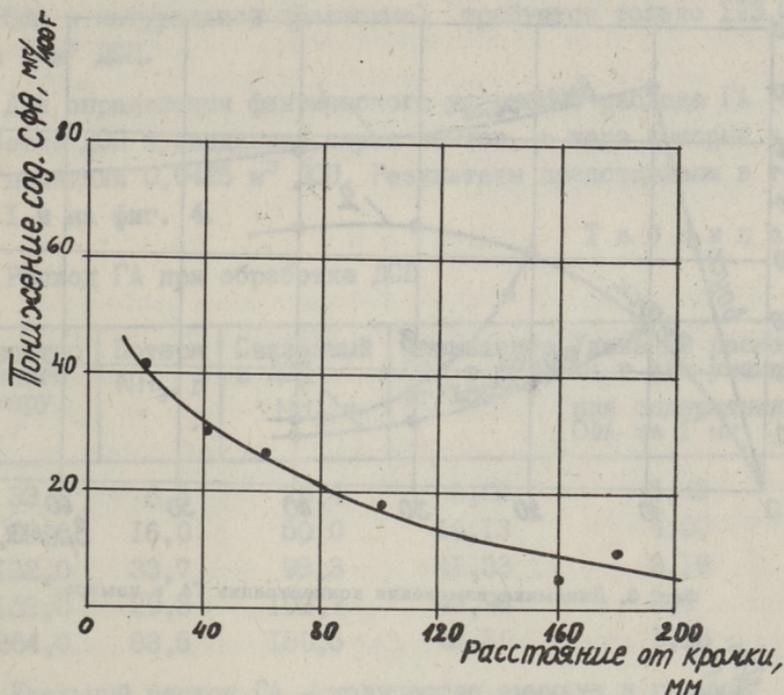
Экспериментальная часть. Объектом испытания служила ДСП с содержанием СФА (по перфоратору) 50–70 мг/100 г и плотностью 650 кг/м³. Обработка в среде ГА производилась в лабораторной камере объемом 0,203 м³. Принципиальная схема опытной установки дана на фиг. 1.



Фиг. 1. Схема установки обработки ДСП с ГА.

В камеру (5), где разместили заготовки ДСП размерами 590x450x16 мм по 10 штук в партии, ввели ГА из баллона жидкого газа (1) через редуктор (2). Для снятия избыточного давления в камере установлен гидравлический затвор (4). Объем подаваемого в камеру ГА определялся при помощи реометра (3). Измерение концентрации ГА в камере проводилось абсорбированием газовой смеси в I н соляной кислоте. Для этого при помощи водоструйного насоса (9) через абсорбер (6) и газосчетчик (7) вытягивали из камеры 5 литров газовой смеси. Содержание СФА в ДСП до и после аммиачной обработки определялось перфораторным способом [6] с точностью до 0,1 мг/100 г.

Результаты и обсуждение. Многослойная ДСП имеет разную плотность в отдельных слоях от центра плиты до наружных пластей. С одной стороны известно, что кромки играют важную роль при эмиссии СФА из ДСП [7] и, с другой стороны, что при обработке ДСП в среде ГА диффузия аммиака происходит предпочтительно через кромки плиты. Для оценки разницы в скоростях диффузии ГА были проведены измерения содержания СФА в обработанной плите в разных зонах (см. фиг. 2). Содержание СФА в исходной ДСП при этом было 50 мг/100 г, концентрация ГА после впуска в камеру 83,3 мг/л и время газовой обработки 21 мин. Из фиг. 2 видно, что сравнительно бы-

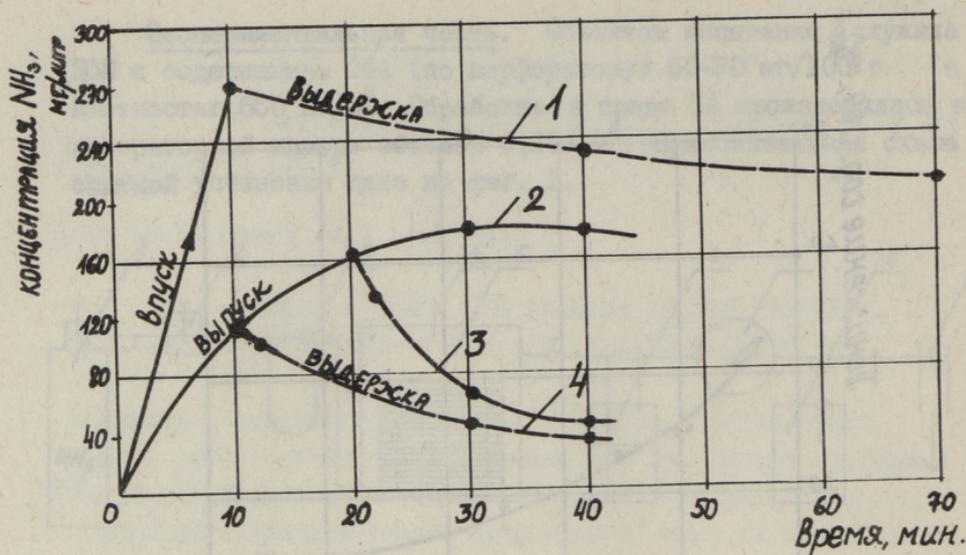


Фиг. 2. Изменение содержания СФА в разных зонах ДСП.

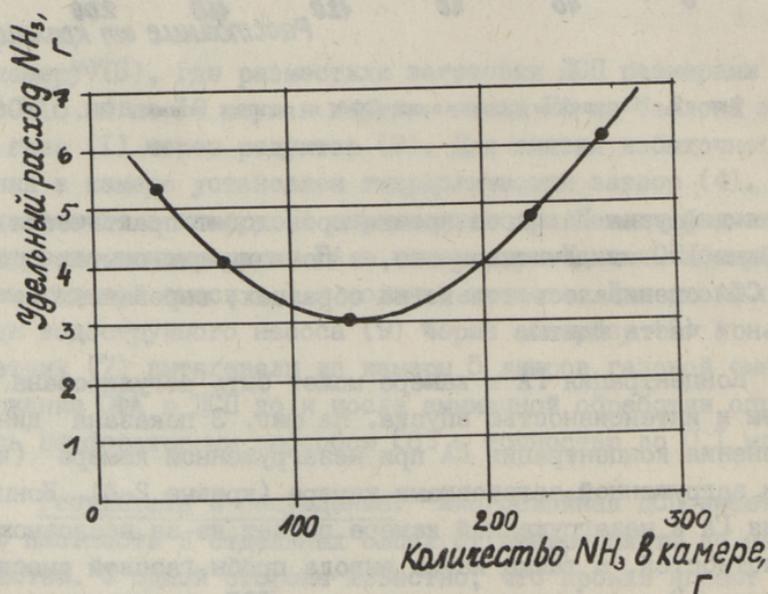
страя диффузия ГА через кромки происходит практически до глубины 150 мм. Учитывая это, в последующих опытах содержание СФА оценивалось только на образцах, вырезанных из центральной части плиты.

Концентрация ГА в камере может быть регулирована временем и интенсивностью впуска. На фиг. 3 показана динамика изменения концентрации ГА при незагруженной камере (кривая 1) и загруженной заготовками камере (кривые 2-4). Концентрация ГА в незагруженной камере падает из-за всевозможных неплотностей, а также из-за вывода пробы газовой смеси для анализа. В присутствии заготовок из ДСП концентрация ГА резко падает.

Предварительными опытами выяснилось, что для уменьшения содержания СФА в ДСП концентрация ГА в камере обработки должна быть доведена до уровня 100-150 мг на 1 л газовой смеси, а остаточное содержание СФА зависит от количества вводимого аммиака и от продолжительности обработки.



Фиг. 3. Динамика изменения концентрации ГА в камере.



Фиг. 4. Удельный расход ГА при обработке ДСП.

На основе уравнения (I) для нейтрализации 1 г СФА в ДСП расходуется 0,378 г ГА. Следовательно, теоретически при уменьшении содержания СФА от 50 мг/100 г до реально возможного минимума 5-7 мг/100 г (соответствует примерно содержа-

нию СФА в натуральной древесине) требуется только 113,8 г ГА на 1 м³ ДСП.

Для определения фактического удельного расхода ГА при обработке ДСП проводилась серия опытов, в ходе которых в камеру помещали 0,0425 м³ ДСП. Результаты представлены в таблице I и на фиг. 4.

Т а б л и ц а I

Расход ГА при обработке ДСП

Количество поданного в камеру NH ₃ , г	Потери NH ₃ , г	Связанный в ДСП NH ₃ , г	Уменьшение СФА в ДСП, мг/100 г	Удельный расход NH ₃ г для уменьшения содержания СФА на 1 мг
33,0	6,6	26,4	6,08	5,43
66,0	16,0	50,0	16,13	4,09
132,0	33,7	98,3	41,33	3,19
132,0	29,3	102,7	43,98	3,0
264,0	83,5	180,5	42,86	6,16

Удельный расход ГА - количество аммиака в граммах для уменьшения содержания СФА на 1 мг - зависит от количества подаваемого ГА. Удельный расход 3,0 г минимален при вводе ГА в камеру в количестве 132,0 г.

Исходя из минимального расхода ГА при уменьшении СФА, баланс расходуемого ГА для 1 м³ ДСП следующий:

Распределение ГА	Количество	
	г	%
1. Расходуется для нейтрализации СФА	113,8	3,8
2. Фиксируется в ДСП	2178,1	72,6
3. Оставшийся в камере после обработки	209,9	7,0
4. Потери от утечки камеры и от анализа	498,2	16,6
	Всего	3000
		100

Общий расход ГА показывает, что значительная часть его связывается составными элементами ДСП. Можно предполагать, что большая часть растворяется во влаге плиты, так как 1 м³ ДСП при влажности 6 % содержит 40 кг воды. Теоретически такое количество воды может поглощать даже 13,8 кг ГА [8]. Несомненно протекают и химические реакции между ГА и компонентами древесины.

Для целевого процесса - нейтрализации СФА - расходуется только 3,8 % от общего количества ГА. Можно, однако, полагать, что при таком существенном избытке ГА образуется не только конечный продукт реакции - уротропин, а также полупродукты, которые способны связывать при гидролизе связующего снова образовавшийся СФА.

В ы в о д ы

1. Исследовался процесс нейтрализации свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах путем обработки плит в среде газового аммиака. Диффузия последнего происходит легко через кромки древесно-стружечной плиты до глубины 150 мм, для нейтрализации свободного формальдегида газовый аммиак должен диффундироваться через пласти древесно-стружечной плиты.

2. От общего количества газового аммиака 72,6 % фиксируется в древесностружечной плите, а 3,8 % расходуется на уменьшение содержания свободного формальдегида в плите.

3. Максимальное уменьшение свободного формальдегида достигнуто при удельном расходе газового аммиака 3,0 г на один мг свободного формальдегида.

Л и т е р а т у р а

1. Экспресс-информация. Плиты и фанера. Выпуск 2, М., 1984.

2. L o u g h M.E. Formaldehyde immobilization method. International patent WO N 84/01159, 29.03.1984.

3. S i m o n S.J. Using the Verkor FD-EX chamber to prevent formaldehyde emission. - Proc. of the 14-th Washington State University International Symposium on Particleboard. Wash., 1980, p. 163.

4. Б е р з и н ь ш Г.В. и др. Модифицирование древесины и использование ее в народном хозяйстве. Обзор. Рига, ЛатНИИТИ, 1983, с. 61.

5. D a v i d s o n R.W., B a u m g a r d t W.G. Plasticizing wood with ammonia. - Forest Prod. J., 1970, 20, N 3, p. 19-25.

6. European Standard 120. Formaldehyde determination on particleboards - Perforator method, 1979.

7. CEN/TC 91 n. 51E. rev. Oct. 1981. Formaldehyde emission method.

8. Гороновский И.Т. и др. Краткий справочник по химии. Киев, 1962.

A. Sillajõe, T. Vares,
T. Kaps

Specific Consumption of Ammonia to Neutralize
Free Formaldehyde in Particleboards

Summary

Treatment schedules to neutralize free formaldehyde in particleboards using an air-tight chamber have been studied.

The process is designed to use gaseous ammonia to bind free formaldehyde by formation of a stable, neutral compound.

An optimum concentration of ammonia in the chamber was found. The specific consumption of ammonia to bind 1 mg formaldehyde was found to be 3.0 g.

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

СООБЩЕНИЕ IX

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ТЕРМОТВЕРЖДАЕМЫЕ КЛЕЕВЫЕ
ПОКРЫТИЯ КВН

Наряду с изоляционными, отделочными и другими самоприклеивающимися материалами [1] возникает необходимость в применении при проведении определенного вида работ самоприклеивающихся материалов, обладающих электропроводящими свойствами. Однако не всегда бывает достаточно тех прочностных величин, которые создаются в клеевых соединениях при использовании невысыхающих клеев. В некоторых конструкциях требуются клеевые соединения, обладающие повышенной теплостойкостью и пониженной ползучестью под нагрузками. В таких случаях имеется возможность использовать модификации КВН, способные после термообработки переходить из пластического (невысыхающего) в твердое и прочное клеевое соединение [2, 3]. Именно эти модификации КВН были взяты за основу при разработке электропроводящего варианта. Принимая во внимание дефицитность серебра, электропроводящим компонентом такого клея должен быть доступный наполнитель.

Исходя из выдвинутых требований, было проведено исследование по выявлению возможностей создания на базе КВН электропроводящего невысыхающего термоотверждаемого клеевого покрытия без использования серебра.

Экспериментальная часть. В качестве основного материала для изготовления электропроводящего невысыхающего термоотверждаемого клея использовались базовый состав КВН [1] и смесь полимеризующихся смол. Соотношение компонентов клея и режим изготовления невысыхающего клеевого покрытия (НКП) выбирались с учетом получения адгезионноспособного

клея в двух его агрегатных состояниях - в невысыхающем и полимеризованном. Электропроводящим компонентом клея служил порошок одного из следующих металлов: медь, вольфрам, кобальт, никель, хром, молибден, титан. Количество порошка металла по отношению к сухому веществу клея составляло 1:0,6-1 массовых частей. Фракционный состав по зернистости металлических порошков приведен в таблице I.

Т а б л и ц а I
Зернистость применяемых металлических порошков

Количество порошка на сите, %			
Величина отверстия сита, мм			
0,125	0,071	0,056	0,045
<u>0 - 2,5</u>	<u>1,6 - 17,0</u>	<u>2,2 - 9,14</u>	<u>3 - 37,6</u>
0,8	7,03	5,7	12,34

Примечание: В числителе приведены минимальное и максимальное, в знаменателе - среднее значение.

Переснимаемый электропроводящий невысыхающий термоотверждаемый клей на антиадгезионной бумаге изготавливали на опытной модели лабораторной шпринг-машины [3] при следующем технологическом режиме:

высота ракли над клеенесущей основой 0,15-0,2 мм,
температура нагревательных элементов 60 °С,
длительность сушки 2,35 мин,
температура выдержки клеевого покрытия 15 °С.

Методика определения физико-механических свойств электропроводящего невысыхающего термоотверждаемого клея приведена в [3].

Для испытаний электропроводимости готовились образцы трех типов:

I. Металлическое основание (латунный диск толщиной 5 мм и диаметром 25 мм), покрытое клеем в невысыхающем состоянии.

II Металлическое основание (латунный диск толщиной 5 мм и диаметром 25 мм), покрытое клеем в отвержденном состоянии.

III Слой термоотвержденного клея между двумя металлическими пластинами (сталь размерами 4x30x30 мм).

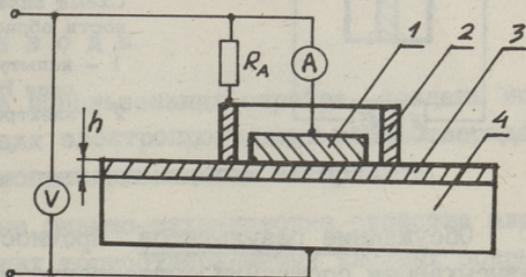
Для образцов I и II типа применяли трехэлектродную схему измерений согласно фиг. 1. Охранный электрод нужен по двум причинам: во-первых, для исключения неоднородностей электрического поля на краях измерительного электрода, а поэтому щель между электродами 1 и 2 должна быть минимальной; во-вторых, охранный электрод исключает попадание поверхностных токов в цепь измерения.

Сопротивление R_A (формула I) по величине равняется внутреннему сопротивлению амперметра и необходимо для уравнивания потенциалов электродов 1 и 2 (фиг. 1).

Фиг. 1.

Схема определения электропроводности образцов I и II типа:

- 1 - измерительный электрод,
- 2 - охранный электрод,
- 3 - испытуемый клей с толщиной слоя h ,
- 4 - металлическое основание,
- A - амперметр,
- V - вольтметр.



Сопротивление между электродами 1 и 3, т.е. сопротивление образца клея вычисляется по формуле

$$R = \frac{U}{I} - R_A, \quad (I)$$

где I - ток через амперметр;
 U - показание вольтметра.

При испытании токопроводящих клеев использовали амперметр типа М 253 и вольтметр типа Ф II6.

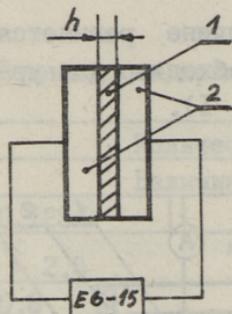
Удельное сопротивление образца вычисляли по формуле

$$\rho = \frac{R \times S}{h}, \quad (II)$$

где R - сопротивление образца клея;
 S - площадь измерительного электрода, равная $8 \times 10^{-5} \text{ м}^2$
 h - толщина слоя клея.

Толщину слоя клея определяли измерительным микроскопом. Точность определения толщины не превышала 10 % ввиду неравномерности слоя клея. Точность измерения сопротивления не менее 3-5 % по классу точности приборов.

Сопротивление образцов третьего типа измеряли милливольтметром типа Е 6-15 (фиг. 2). Electroды, склеенные между собой испытуемым клеем, имели форму квадрата размерами 30x30 мм.



Фиг. 2.

Схема определения электропроводности образцов III типа:

- 1 - испытуемый клей с толщиной слоя h ,
- 2 - электроды.

Обсуждение результатов. Прочность при отслаивании в невысыхающем состоянии существенно не зависит от содержания металлического порошка в клее и от рода металла и составляет после 15-суточной выдержки самоприклеивающейся фольги при -15°C 0,4-0,95 кН/м, а при применении хрома, кобальта, вольфрама и никеля 1,08-1,3 кН/м. В течение первых 6-7 суток прочность при отслаивании повышалась аналогично прочности клея, не содержащего порошка металла. Клеящая способность НКП при температуре выдержки 15°C сохранялась более 30 суток.

Прочность при равномерном отрыве после термоотверждения электропроводящих клеев составляла от 8,2 до 13,7 МПа без заметной зависимости от рода и характеристики металла и количества его содержания в клее в пределах соотношений I-0,8 массовых частей на I массовую часть сухого вещества клея.

При измерении электропроводящей способности образцов первого типа исследовались возможные помехи, возникающие при замерах (текучесть невысыхающего клея, изменение расстояния между металлическими частицами наполнителя и др.). Минимальное сопротивление образцов в зависимости от содержания наполнителя составляло $2 \cdot 10^2$ Ом.

Для улучшения контакта измерительного электрода (фиг. I, позиция I) с поверхностью образцов второго типа, последняя до проведения замеров полировалась. При толщине клеевого слоя от 0,1 до 0,2 мм и относительном содержании металла в клее от 0,8 до 1,0, сопротивление R изменялось от $1,6 \times 10^2$ до 13×10^2 Ом, а удельное сопротивление от $1,0 \times 10^{-8}$ до $5,8 \times 10^{-8}$ Ом·м.

В образцах третьего типа, при толщине клеевого слоя от 0,12 до 0,18 мм и относительном содержании металла в клее от 0,6 до 1,0, сопротивление R составляло $0,5-2,25 \times 10^2$ Ом, а удельное сопротивление $2,2-11 \times 10^{-8}$ Ом·м.

В ы в о д ы

1. На базе КВН, без использования серебра, созданы исходные клеевые составы для электропроводящих термоотверждаемых клеевых покрытий самоприклеивающихся материалов.

2. Выявлены основные физико-механические свойства электропроводящих невысыхающих термоотверждаемых клеевых покрытий.

3. Разработаны первичные методики измерения электропроводности клеевых покрытий КВН как в невысыхаемом, так и в отвержденном состоянии.

4. На базе разработанных исходных клеевых составов возможна дальнейшая специализация электропроводящих самоприклеивающихся материалов для изделий с сопротивлением $2,25 \times 10^2$ Ом и ниже.

Л и т е р а т у р а

1. Р я м е т Э.В., В ы с о ц к и й С.Л., С е п п Х.Р. Самоприклеивающиеся материалы на базе феноло-каучуковых композиций. Обзор. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 3-6.

2. В ы с о ц к и й С.Л., В а б а о я Ю.Ф. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщ. VI. Свойства термоотверждаемого невысыхающего клеевого покрытия. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 101-108.

3. В а б а о я Ю.Ф., В ы с о ц к и й С.Л. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщ. УП. О модифицированном термоотверждаемом невысыхающем клее типа КВН и его машинном на-

несении на основы. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 534, с. 96-103.

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

J. Vabaoja, V. Veimer,
S. Vysotsky

Self-Adherent Materials IX

Conductive Heat-Curable Adhesive

Coating KVN

Summary

Adhesive compositions by modifying KVN without using silver have been developed to prepare conductive heat-curable self-adherent adhesive coatings.

С о д е р ж а н и е

1.	П.Г. Кристьянсон, К.Ю. Сиймер, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение XIX. Исследование реакции оксиметильных производных одноатомных фенолов и мочевины.....	3
2.	Х.В. Липпмаа, Т.К. Вялимяэ. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение XI. Конденсация смеси резорцина и 5-метилрезорцина со связанным в оксиметильные группы формальдегидом.....	17
3.	П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель, А.Н. Саул. Со-конденсация оксиметильных производных метил-фенолов с резорцинами.....	27
4.	А.А. Тынниссон. Каталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение IV. О кинетике реакции поливинилового спирта с формальдегидом	41
5.	Л.А. Никитченко, Ю.А. Таннер. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение IX. Изменения в структуре модифицированной древесины, обработанной растворами щелочи и кислоты	47
6.	М.А. Рийстоп. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение X. Предел прочности при сжатии вдоль волокон модифицированной древесины на базе смолы ДФК-20.....	55
7.	О.В. Демиденко, А.В. Силлайэ, Г.Я. Короткия. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XI. Биостойкость лиственной древесины, модифицированной пропиточной смесью ДФК-16	65
8.	Р.А. Рейска, К.Ю. Сиймер. О возможностях применения сланцевых фенолов для изготовления древесно-стружечных плит.....	75
9.	Т.К. Варес, Т.К. Капс. Эмиссия свободного формальдегида из древесно-стружечных плит при повышенных температурах.....	83

10. А.В. Силлайэ, Т.К. Варес, Т.К. Капс. Удельный расход аммиака при нейтрализации свободного формальдегида в древесно-стружечных плитах..... 91
11. Ю.Ф. Вабаоя, В.А. Веймер, С.Л. Высоцкий. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение IX. Электропроводящие термоотверждаемые клеевые покрытия КВН..... 99



Цена 90 коп.