

Ep. 6.1
513

ISSN 0136-3549
0320-3468

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

513

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TRP
'81

СИНТЕЗ
И
ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 668.395.6:678.632'32'21

СИНТЕЗ
И
ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

Сборник статей 1У

Таллин 1981

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 513
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ
Сборник статей 1У

Редактор Х. Тамвелиус. Техн. ред. М. Тамме
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 06.05.81
Подписано к печати 25.12.81
Бумага 60x90/16. Печ. л. 7,0 + 0,5 приложение
Уч.-изд. л. 5,5. Тираж 300. МВ-10780
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла 2/9. Зак. № 768
Цена 80 коп.

К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере

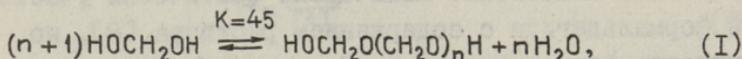
НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XV

Основы расчета концентрации метиленгликоля
в системах реакции оксиметилирования

В практике при проведении реакции оксиметилирования (РО) используются растворители, в которых формальдегид предпочтительно содержится в связанном виде. В пределах технологически употребляемых концентраций дополнительно нужно учитывать склонность формальдегида к полимеризации. Поэтому в концентрированных системах фактическая концентрация формальдегида, принимающего участие в РО, не совпадает с его аналитической концентрацией.

Завитсас с сотрудниками вместо значения общего непрореагировавшего формальдегида в кинетических уравнениях реакции оксиметилирования фенола, катализируемой щелочами, использует значение мономерного гидратированного формальдегида-метиленгликоля [2, 3]. При вычислении его количества они рекомендуют исходить из следующего уравнения равновесия гидратированного формальдегида:

где $n = 2$.

Силинг с сотрудниками для описания состояния формальдегида в водных растворах представляют методику, по которой зависимость между аналитической концентрацией формальдегида и содержанием метиленгликоля выражается простым уравнением через среднюю степень полимеризации формальдегида n [4]:

$$[\text{НОСН}_2\text{ОН}] = \frac{[\text{СН}_2\text{O}]_{\text{anal.}}}{n^2}. \quad (2)$$

В отличие от Завитсаса, они полагают, что определенное значение в РО имеет свободный формальдегид, концентрацию которого в реакционной смеси выражают, исходя из количества метиленгликоля.

Нами ранее при описании кинетики РО применен метод молярных соотношений [5, 6]. Метод основывается на том, что найденная из опытных данных эффективная (экспериментальная) константа скорости РО по формальдегиду находится в простой математической зависимости от молярных соотношений компонентов системы. При малых значениях молярных соотношений эффективная константа скорости РО выражается следующим уравнением:

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

где A — формальдегид,

S — компонент, подвергающийся оксиметилированию (субстрат),

L — растворитель,

$[X]_0$ — исходная концентрация компонента X,

$$\frac{[L]_0}{[A]_0} = n_0, \quad \frac{[S]_0}{[L]_0} = m_0,$$

k — характерная константа скорости системы,

K_a, K'_a — константы.

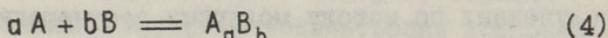
Посредством исходных и фактически определяющих константу скорости молярных соотношений растворителя и формальдегида (n_0 и n) можно найти количество формальдегида, фактически принимающего участие в РО. Используя для описания ассоциации в растворах уравнения Лассетра [7], стало возможным связывание количества фактически участвующего в РО формальдегида с содержанием раствора [8], но при этом сущность формальдегида не была раскрыта.

Применяя метод молярных соотношений, в данной статье приводится методика определения содержания метиленгликоля в двухкомпонентных системах, а также, исходя из исследований кинетики РО, в трехкомпонентных системах.

Метод молярных соотношений широко применяется при идентификации слабых комплексов и определении констант равновесия их в разбавленных растворах. Метод успешно был ис-

пользован Ио и Джонсом [9], осуществлен подробный его математический анализ [IO II], который делает возможным его теоретически обоснованное применение. Согласно вышеприведенному, связывание молярного соотношения, которое является выражением концентрации, с молярной концентрацией и применение метода при разбавленных растворах не представляет трудностей.

В общей реакции



константа равновесия определяется уравнением

$$K_c = \frac{[A_a B_b]}{[A]^a [B]^b}. \quad (5)$$

В случае наличия в растворе только форм, приведенных в уравнении (4), или когда другие формы представлены незначительными количествами, можем уравнение (5) написать в следующем виде:

$$K_c = \frac{[A_a B_b]}{([A]_0 - a[A_a B_b])^a ([B]_0 - b[A_a B_b])^b}. \quad (6)$$

Для представления уравнения (6) через молярные соотношения выражаем $A_a B_b$ как часть из аналитической общей исходной концентрации A :

$$\alpha = \frac{a[A_a B_b]}{[A]_0}, \quad (7)$$

а аналитическую общую исходную концентрацию B выражаем соотношением через A :

$$n = \frac{[B]_0}{[A]_0}. \quad (8)$$

При помощи α и n можем уравнению (6) посредством молярных соотношений придать следующую форму:

$$K_c = \frac{\alpha \frac{[A]_0}{a}}{([A]_0 - \alpha [A]_0)^a ([B]_0 - \frac{b}{a} \alpha [A]_0)^b}, \quad (9)$$

а преобразуя уравнение (9), получаем:

$$a K_c [A]_0^{a+b-1} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^a (n_0 - \frac{b}{a}\alpha)^b}. \quad (I0)$$

Уравнение (I0) упрощается, когда коэффициенты a и b равны единице:

$$K_c [A]_0 = \frac{\alpha}{(1-\alpha)(n_0 - \alpha)}. \quad (II)$$

Из уравнений (I0) и (II) следует, что форма графиков, полученных по методу молярных соотношений, не зависит от индивидуальных значений K и $[A]_0$, при предположении, что произведение $K[A]_0$ является постоянной величиной. Отсюда вытекает и план опытов для исследования слабых комплексов в разбавленных растворах при помощи метода молярных соотношений. Для этого измеряется концентрационная зависимость ряда растворов, которые приготовлены таким образом, что аналитическая концентрация одного компонента комплекса в течение всей серии остается постоянной, но аналитическая концентрация другого компонента меняется.

Использование такого плана опытов является невозможным при концентрированных трех- и многокомпонентных, а также при двухкомпонентных системах, в которых невозможно выдерживать аналитическую концентрацию отдельных компонентов, выраженную через молярную концентрацию аналогично разбавленным растворам, константной в течение всей серии. Выдерживание в концентрированном растворе концентрации компонента константной в течение всей серии приводит к изменению общего объема раствора.

Известно, что выраженная через молярную концентрацию константа равновесия K_c не зависит от концентрации только в разбавленных растворах, поскольку в этом случае нет потребности учитывать изменения объема.

При замене в концентрированных системах молярной концентрации молярным соотношением, концентрация одного компонента всегда постоянная и численно равняется единице. Это значит, что в системах, в которых необходимо учитывать изменение общего объема, реакция всегда протекает в объеме, содержащем 1 моль компонента, концентрация которого по молярному соотношению равна единице.

Таким образом, при реакциях, протекающих с изменением числа молей, при переходе от молярной концентрации к молярному соотношению, необходимо вводить поправку объема. Следовательно, константы равновесия реакции через молярные концентрации (K_c) и молярные соотношения (K) связаны между собой следующим образом:

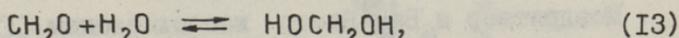
$$K = K_c V^{-\Delta n} = K_c [A]_0^{\Delta n}, \quad (I2)$$

где V - общий объем раствора, содержащий 1 моль компонента А, численная величина которого обратно пропорциональна молярной концентрации компонента в растворе,

Δn - изменение числа молей в ходе реакции.

Можно ожидать, что при концентрированных системах в уравнениях (I0) и (II) произведение $K_c [A]_0$ приобретает постоянную величину, предполагая, что неконстантность K_c обусловлена только изменением общего объема.

Для определения концентрационной зависимости метиленгликоля в двухкомпонентной системе посредством метода молярных соотношений исходим из уравнения реакции:



где CH_2O охватывает все другие формы формальдегида (выраженные через мономерный формальдегид) кроме метиленгликоля.

Обозначим:

A_m - $HOCH_2OH$,

A - CH_2O ,

L - растворитель (H_2O , D_2O и т.д.),

$[X]$ - молярная концентрация компонента X,

$[X]_0$ - общая исходная концентрация компонента X,

K_c - выраженная через молярные концентрации компонента равновесия,

K - выраженная через молярные соотношения константа равновесия,

$[A] = [A]_0 - [A_m]$.

Выражаем константу равновесия реакции (I3):

$$K_c = \frac{[A_m]}{[A][L]}. \quad (I4)$$

В случае довольно большого количества растворителя уравнение (I4) можно написать в следующем виде:

$$K_c = \frac{[A_m]}{([A]_0 - [A_m])[L]_0} \quad (I5)$$

Для выражения уравнения (I5) через молярные соотношения представляем концентрации компонентов при помощи уравнений (7) и (8) и получаем зависимость, аналогичную уравнению (II):

$$K = K_c [A]_0 = \frac{\alpha}{n_0(1-\alpha)}, \quad (I6)$$

где $\alpha = \frac{[A_m]}{[A]_0}$ и $n_0 = \frac{[L]_0}{[A]_0}$.

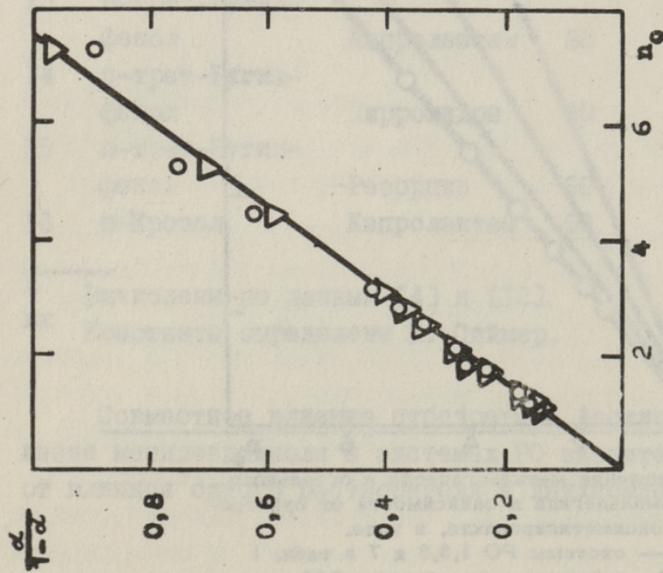
В некоторых случаях более целесообразно применение обратной величины константы равновесия:

$$K_a = \frac{1}{K} = \frac{n_0(1-\alpha)}{\alpha} = n - n_0, \quad (I7)$$

где $n = \frac{[L]_0}{[A_m]} = \frac{n_0}{\alpha}$.

Моздритцер и Ван Вазер исследованием [I2] раствора безводного формальдегида в окиси дейтерия методом протонного магнитного резонанса в широких пределах концентраций непосредственно определили содержание метиленовых групп в различных формах формальдегида, в том числе и в мономерном метиленгликоле. Одновременно ими представлены основы расчета для нахождения равновесия формальдегида для всей системы. На фигуре I, используя экспериментальные данные Моздритцера и Ван Вазера, посредством уравнения (I6) вычислено содержание метиленгликоля при содержании в системе 15-60 % формальдегида. Приведенные для сравнения прямые опытные данные авторов, а также расчетное содержание метиленгликоля показывают пригодность уравнения (I6) для применения при концентрированных растворах.

Связыванием уравнений (I6) и (I7) с уравнением (3) открывается возможность непосредственного вычисления в системах PO количества метиленгликоля по данным исследования кинетики при предположении, что в PO метиленгликоль из общего количества формальдегида является определяющей формой.

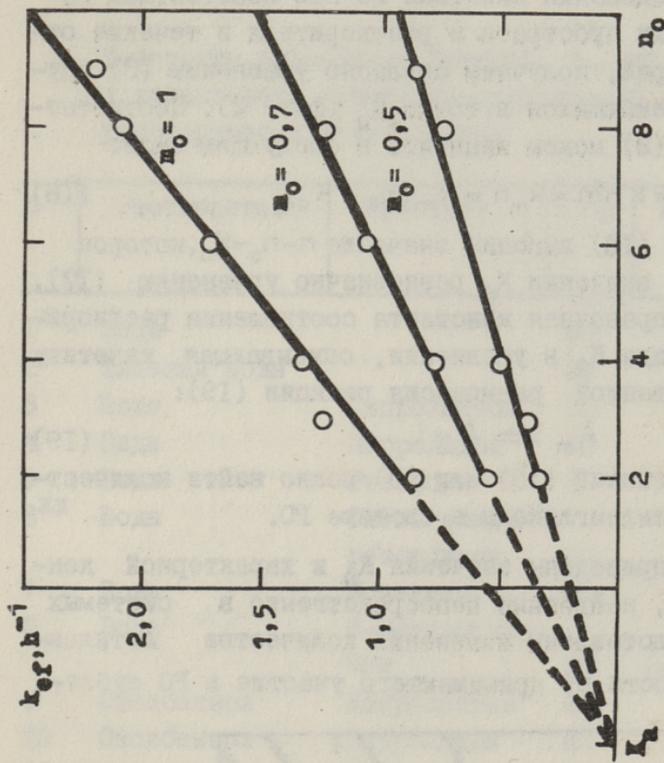


Фиг. 1. Отношение метиленигликоля и остального формальдегида в зависимости от соотношения растворителя к формальдегиду, в тяжелой воде.

— вычислено по уравнению (16)

○ экспериментальные точки по [12]

▽ вычислены авторами [12]

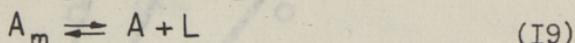


Фиг. 2. Зависимость эффективной константы скорости от соотношения растворителя к формальдегиду в реакции последнего с капро-лактоном, в оксибензоле.

Проводя исследование кинетики РО при константных молярных соотношениях субстрата и растворителя в течение отдельных опытов серий, получаем согласно уравнению (3) пучок прямых, пересекающихся в точке K_a (фиг. 2). Соответственно, уравнение (3) можем написать в следующем виде:

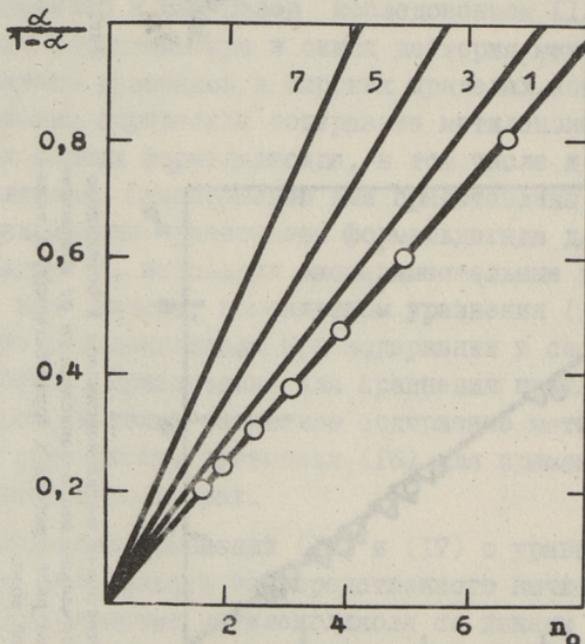
$$k_{ef} = k n m = k_m n = k_m (n_0 - K_a). \quad (18)$$

Из уравнения (18) выводим значение $n - n_0 = K_a$, которое при отрицательном значении K_a равнозначно уравнению (17). Следовательно, поправочная константа соотношения растворителя и формальдегида K_a в уравнении, описывающая кинетику РО, является константой равновесия реакции (19):



и посредством уравнений (18) или (3) можно найти количество мономерного метиленгликоля в системе РО.

В таблице I приведены значения K_a и характерной константы скорости k , найденные непосредственно в системах РО. На фиг. 3 представлены изменения количества метиленгликоля в зависимости от принимающего участие в РО субстрата.



Фиг. 3. Отношение метиленгликоля и остального формальдегида в зависимости от субстрата оксиметилирования, в воде.

— системы РО 1,3,5 и 7 в табл. 1

○ вычислены по методике [4]

Константы равновесия реакции $A_m \rightleftharpoons A + L$
и характерные константы скорости PO при разных
растворителях и субстратах

№	Растворитель	Субстрат	t, °C	K _a	κ, h ⁻¹	Ссылка на литературу
1 ^x	Вода	-	60	8,3	-	4
2 ^x	Тяжелая вода	-	30	7,6	-	I2
3	Вода	Капролактam	60	7,3	0,07	I4
4	Вода	Пирролидон	60	5,6	0,12	I4
5	Вода	Резорцин	60	5,5	0,68	I4
6 ^{xx}	Вода	Смесь алкил-резорцинов	40	5,2	0,77	
7	Вода	Мочевина	30	4,2	0,37	I5
8	Вода	5-Метилрезорцин	30	(-2,0)	8,3	I4
9	Оксибензол	Капролактam	60	2,6	0,25	5, I3
I0	Оксибензол	Пирролидон	60	1,1	0,27	
II	Оксибензол	Резорцин	60	4,4	0,09	
I2	Оксибензол	5-Метилрезорцин	60	3,5	3,57	
I3	п-трет-Бутил-фенол	Капролактam	60	1,6	0,2I	
I4	п-трет-Бутил-фенол	Пирролидон	60	1,0	0,2I	
I5	п-трет-Бутил-фенол	Резорцин	60	7,0	0,03	
I6	п-Крезол	Капролактam	60	2,3	0,23	

^x Вычислены по данным [4] и [I2].

^{xx} Константы определены К. Сиймер.

Совместное влияние субстрата и растворителя на содержание метиленгликоля в системах PO значительно отличается от влияния одного растворителя в двухкомпонентных системах,

что обязательно нужно учитывать при составлении кинетических уравнений РО.

Уравнение (18) применимо при изучении РО также в случаях, когда вместо воды растворителем служит одноатомный фенол (одноатомные фенолы в практически используемых условиях с формальдегидом не реагируют [5]). В таком случае мономерной формой формальдегида предположительно является полуформаль соответствующего фенола. По приведенным в таблице I данным видно, что, как правило, в случае фенольного растворителя количество мономерного формальдегида по сравнению с водой больше, но константы скорости реакции значительно меньше. Это обстоятельство, аналогичное полуформальдам спиртов, обусловлено меньшей реакционной способностью полуформалей. В случае спиртов (этиленгликоль [16, 17], *n*-пропанол, *n*-бутанол) уравнение (18) неприменимо, поскольку эффективная константа скорости РО не зависит от молярного соотношения растворителя и формальдегида при $n_0 \geq 1$. Уравнение также неприменимо для вычисления содержания метиленгликоля в РО 5-метилрезорцина в воде (таблица I, опыт 8). По чрезвычайно высокой реакционной способности субстрата можно предположить, что весь формальдегид в системе находится в мономерной форме.

Экспериментальная часть при определении констант равновесия и скорости проводилась аналогично использованной ранее методике [5, 16].

В ы в о д ы

1. Используя метод молярных соотношений представлен способ определения по кинетическим данным количества метиленгликоля в системе реакции оксиметилирования.

2. Содержание метиленгликоля в системе реакции оксиметилирования зависит как от растворителя, так и от субстрата, что необходимо учитывать при вычислении количества формальдегида, фактически участвующего в реакции.

Л и т е р а т у р а

1. А д о р о в а И.В., С и л и н г М.И. Производство и переработка пластмасс, синт. смол и стеклянных волокон. М., НИИТЭХИМ, 1968, № 9, с. 22-25.

2. Z a v i t s a s, A.A. - J. Polymer Sci., 1968, A-1, 6, p. 2533-2540.

3. Z a v i t s a s, A.A., B e a u l i e u, R.D., L e b l a n c, J.R. - J. Polymer Sci., 1968, A-1, 6, p. 2541-2559.

4. С и л и н г М.И., А к с е л ь р о д Б.Я., А д о р о в а И.В. Реакционная способность органических соединений. 1970, том УП, вып. 3, с. 861-870.

5. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 311, с. 17-32.

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

7. L a s s e t r e, E.N. - J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, p. 1383.

8. К и й с л е р К.Р., С т а р к о п ф Ю.А., С и й м е р К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1974, № 356, с. 139-143.

9. У о е, J.H., J o n e s, A.A. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1944, 16, p. 111.

10. М о м о к и, К., S e k i n o, J., S a t o, H., Y a m a g u c h i, N. - Anal. Chem., 1969, 41, p. 1286-1299.

11. C h r i s w e l l, C.D., S c h i l t, A.A. - Anal. Chem., 1975, 47, p. 1623-1629.

12. М о е d r i t z e r, K., V a n W a z e r, J.R. - J. Physic. Chem., 1966, 70, p. 2025-2029.

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

14. С и й м е р К.Ю., К и й с л е р К.Р. Республиканская научная конференция "Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения", Таллин, 1971, с. 50-55.

15. В а б а о я Ю.Ф., К и й с л е р К.Р. Республиканская научная конференция "Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения". Таллин, 1971, с. 56-60.

16. Кийслер К.Р., Рейспере А.А.,
Сиймер К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973,
№ 332, с. II5-II25.

17. Кийслер К.Р., Карус Р.Л. - Тр. Тал-
линск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 35-43.

K. Kiisler, A. Reispere

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation XV

Calculation of the Methylene Glycol Concentration in
Hydroxymethylation Reaction Mixtures

Summary

Methylene glycol is one of the components that determines the rate of the hydroxymethylation reaction (HMR). A method to calculate the methylene glycol content in HMR mixtures from the experimental kinetic data has been developed using the molar ratio method, and taking into account the equilibrium between methylene glycol and polyoxymethylene glycols in the system. The amount of methylene glycol depends upon the nature of both solvent and substrate, and this fact has to be taken into account in calculating the actual amount of reacting formaldehyde.

Х.В. Липмаа, В.Х. Сийлатс,
П.Г. Кривстьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение УШ

ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенол-5-метилрезорцин-
формальдегидной смолы

Фенолрезорцинформальдегидные смолы применяются в качестве водостойкого клея для производства деревянных конструкций. Высококачественная клеевая смола того же типа производится на базе сланцевых алкилрезорцинов. Целью настоящей работы было определение состава и структуры фенол-5-метилрезорцинформальдегидного сополиконденсата. 5-Метилрезорцин как основной компонент сланцевых алкилрезорцинов был выбран модельным двухатомным фенолом.

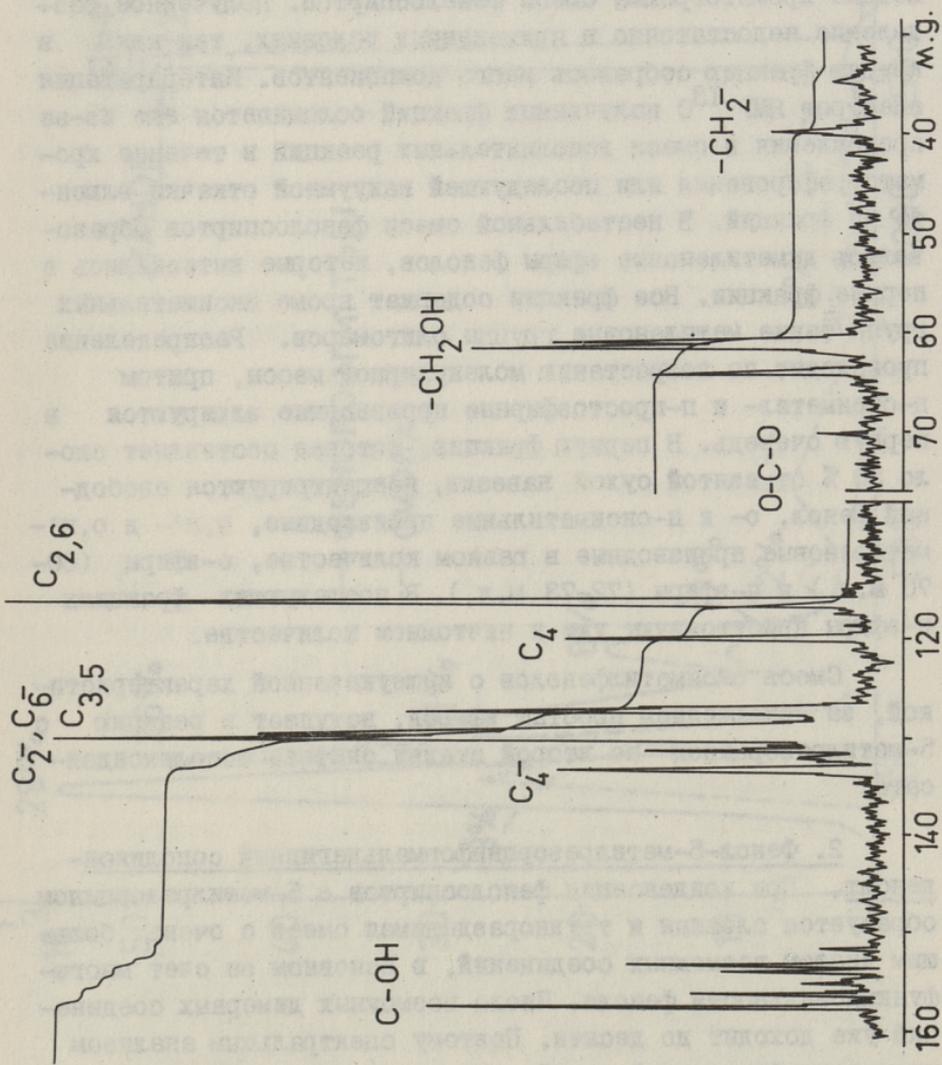
Экспериментальная часть. Фенол-5-метилрезорцинформальдегидная смола синтезирована в двух стадиях: I) синтез фенолоспиртов из фенола (х.ч.) с избытком формальдегида (37 %-ный формалин из параформальдегида "Apolda") в присутствии NaOH ; 2) соконденсация полученных фенолоспиртов с 5-метилрезорцином ("Merck", обезвожен).

Фенолоспирты (I) и соконденсат с 5-метилрезорцином (II) фракционированы хроматографически на полидекстрановом геле Сефадекс LH-20 по описанной ранее методике [1]. Элюирование фенолоспиртов проведено этиловым спиртом, соконденсат элюирован этиловым спиртом и диметилформамидом. Спектры ЯМР ^{13}C пиридиновых растворов (10-20 %), освобожденных от элюента хроматографических фракций, сняты на частоте 50,31 Мгц, на ЯМР спектрометре со сверхпроводящим соленоидом Брукер СХР-200 с применением Фурье-преобразования с

длительным накоплением при 40 °C сигнала (3000–30000 накоплений по 2 с). Химические сдвиги углерода-13 рассчитаны от внутреннего ТМС, но в большинстве случаев измерены от сигнала пиридина при 124,5 м.д. *o*-Оксиметилфенол как эталонное соединение синтезирован по Сето [2] и перекристаллизован из этилацетата. Интерпретация ЯМР ¹³C спектров проведена, исходя из химических сдвигов *o*-оксиметилфенола и других модельных соединений [3–8] и применяя аддитивность химических сдвигов для приближенного их расчета для ожидаемых структур.

Результаты и обсуждение. I. Фенолоспирты. На фиг. I приведен спектр ЯМР ¹³C суммарной смеси синтезированных фенолоспиртов (без растворителя). Анализ спектра – отнесение химических сдвигов углерода-13 и данные интегрирования интенсивностей линий дайт для исследуемой смеси следующую характеристику: содержание свободного оксibenзола 25 % (37 % от начального количества) определено по сигналу гидроксил-носящего углерода при 157,3 м.д., непрореагировавшего формальдегида нет (отсутствие сигнала в диапазоне 80–90 м.д.); распределение прореагировавшего формальдегида: 18 % в соединительных метиленовых группах фенолформальдегидных олигомеров (69 % *p,p'*-CH₂- при 40,0 м.д. и 31 % *o,p'*-CH₂- при 35,2 м.д.) и 82 % в оксиметильных группах, сигналы которых появляются в области 64,4–61,3 м.д. Из этого количества в *o*-оксиметильных группах 85 % (61,3–62,4 м.д.) и в *p*-оксиметильных группах остальные 15 % (64,4 м.д.). Диметиленовые эфиры фенолов (*o,o'*-CH₂-O-CH₂- при 70,3 м.д.) присутствуют только в следах (менее 1 %).

По расчетным химическим сдвигам сигналов от гидроксилносящих углеродов в области спектра от 157,3 до 151,5 м.д. всех возможных фенолоспиртов и соответствующих олигомеров, можно найти следующее распределение: однократно замещенных фенольных колец при 156,0 м.д. (*p*-оксиметил) и 155,1 м.д. (*o*-оксиметил, *o*- и *p*-CH₂-) 37 % от всех замещенных колец; двукратно замещенных колец при 153,8 м.д. и 153,1 м.д. (*o,p'*- и *o,o'*-оксиметилы и -CH₂-) 51 %; трехкратно замещенных колец 12 % (151,5 м.д.).

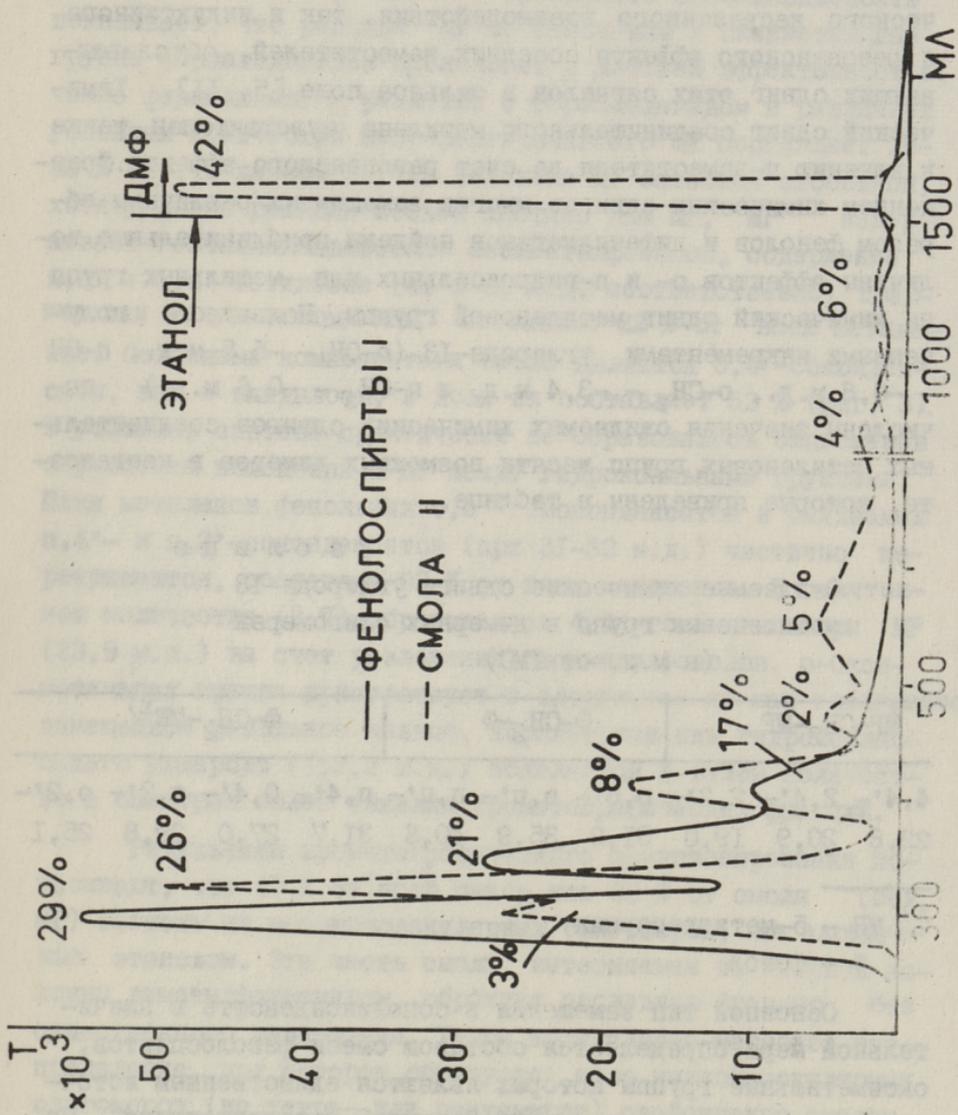


Фиг. 1. ^{13}C ЯМР спектр суммарных фенолоспиртов (без растворителя).

При 116 м.д. и 120 м.д. появляются сигналы всех незамещенных $C_{2,6}$ и C_4 , соответственно. Сигналы в диапазоне от 127 до 134 м.д. принадлежат замещенным $C_{2,6}$ (128,9-129,9 м.д.), C_4 (133 м.д.) и незамещенным $C_{3,5}$ (127 - 130 м.д.). Более точное отнесение сигналов, которые в спектре суммарной смеси часто перекрываются, требует разделения смеси на отдельные компоненты. На фиг. 2 приведена хроматограмма смеси фенолоспиртов. Полученное разделение недостаточно в примененных условиях, так как в каждую фракцию собралось много компонентов. Интерпретация спектров ЯМР ^{13}C полученных фракций осложняется еще из-за прохождения в смеси дополнительных реакций в течение хроматографирования или последующей вакуумной откачки элюента из фракций. В нестабильной смеси фенолоспиртов образовались диметиленовые эфиры фенолов, которые вытеснились в первые фракции. Все фракции содержат кроме оксиметильных групп также метиленовые группы олигомеров. Распределение происходит по возрастанию молекулярной массы, притом п-оксиметил- и п-простозэфирные производные элзируются в первую очередь. В первую фракцию, которая составляет около 30 % от взятой сухой навески, концентрируются свободный фенол, о- и п-оксиметильные производные, м,п'- и о,п'-метиленовые производные в равном количестве, о-эфиры (60-70 м.д.) и п-эфиры (72-73 м.д.). В последующих фракциях п-эфиры присутствуют уже в ничтожном количестве.

Смесь оксиметилфенолов с вышеуказанной характеристикой, за исключением простых эфиров, вступает в реакцию с 5-метилрезорцином во второй стадии синтеза сополиконденсата.

2. Фенол-5-метилрезорцинформальдегидный сополиконденсат. При конденсации фенолоспиртов с 5-метилрезорцином образуется сложная и трудноразделимая смесь с очень большим числом возможных соединений, в основном за счет многофункциональности фенола. Число возможных димерных соединений уже доходит до десяти. Поэтому спектральным анализом хроматографических фракций можно определить основной тип замещения в олигомерах и основное направление процесса поликонденсации, но полная интерпретация спектров с точным



Фиг. 2. Гельовые хроматограммы смеси фенолоспиртов и сополиконденсата с 5-метилрезорцином.

отнесением всех химических сдвигов отдельным соединениям оказывается невозможной.

Ожидаемые значения химических сдвигов сигналов углерода-13 метиленовых связей найдены на основе как стерического несвязанного взаимодействия, так и индуктивного и резонансного эффекта соседних заместителей, обуславливающих сдвиг этих сигналов в сильное поле [5, II]. Химический сдвиг соединительного метилена чувствителен также к влиянию п-заместителя за счет резонансного эффекта. Сравнением химических сдвигов многих замещенных различным образом фенолов и дифенилметанов найдены приблизительные величины эффектов о- и п-гидроксильных или -метильных групп на химический сдвиг метиленовой группы. Пользуясь полученными инкрементами углерода-13 (о-ОН - -5,5 м.д., п-ОН - -0,8 м.д., о-СН₃ - -3,4 м.д. и п-СН₃ - -0,6 м.д.) вычислены значения ожидаемых химических сдвигов соединительных метиленовых групп десяти возможных димеров в конденсате, которые приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Ожидаемые химические сдвиги углерода-13 метиленовых групп в димерных олигомерах (в м.д. от ТМС)

MP-CH ₂ -MP	Φ-CH ₂ -Φ	Φ-CH ₂ -MP ^x)
4,4'- 22,8	2,4'- 20,9	2,2'- 19,0
о,о'- 31,2	о,п'- 35,9	п,п'- 40,6
п,4'- 31,7	о,4'- 27,0	п,2'- 29,8
	о,2'- 25,1	

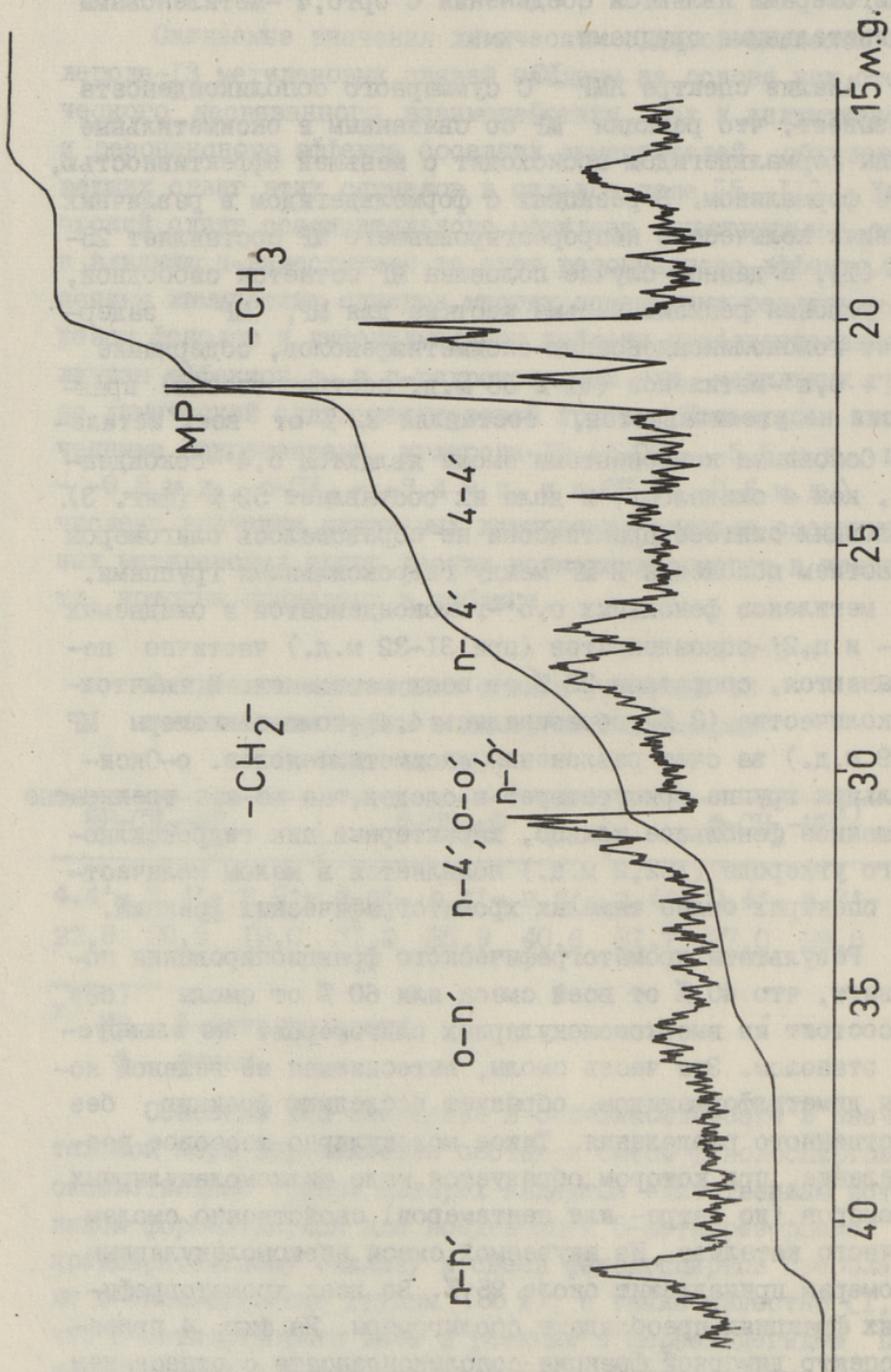
х) MP - 5-метилрезорцин
Φ - фенол

Основной тип замещения в сополиконденсате в значительной мере определяется составом смеси фенолоспиртов, оксиметильные группы которых являются единственным источником формальдегида для конденсации 5-метилрезорцина. По предварительному анализу в смеси фенолоспиртов преобладают о-оксиметильные группы (85%), а также известно [I, IO], что 5-метилрезорцин дает в реакции с формальдегидом преимущественно 4-замещенные продукты. Следовательно, можно

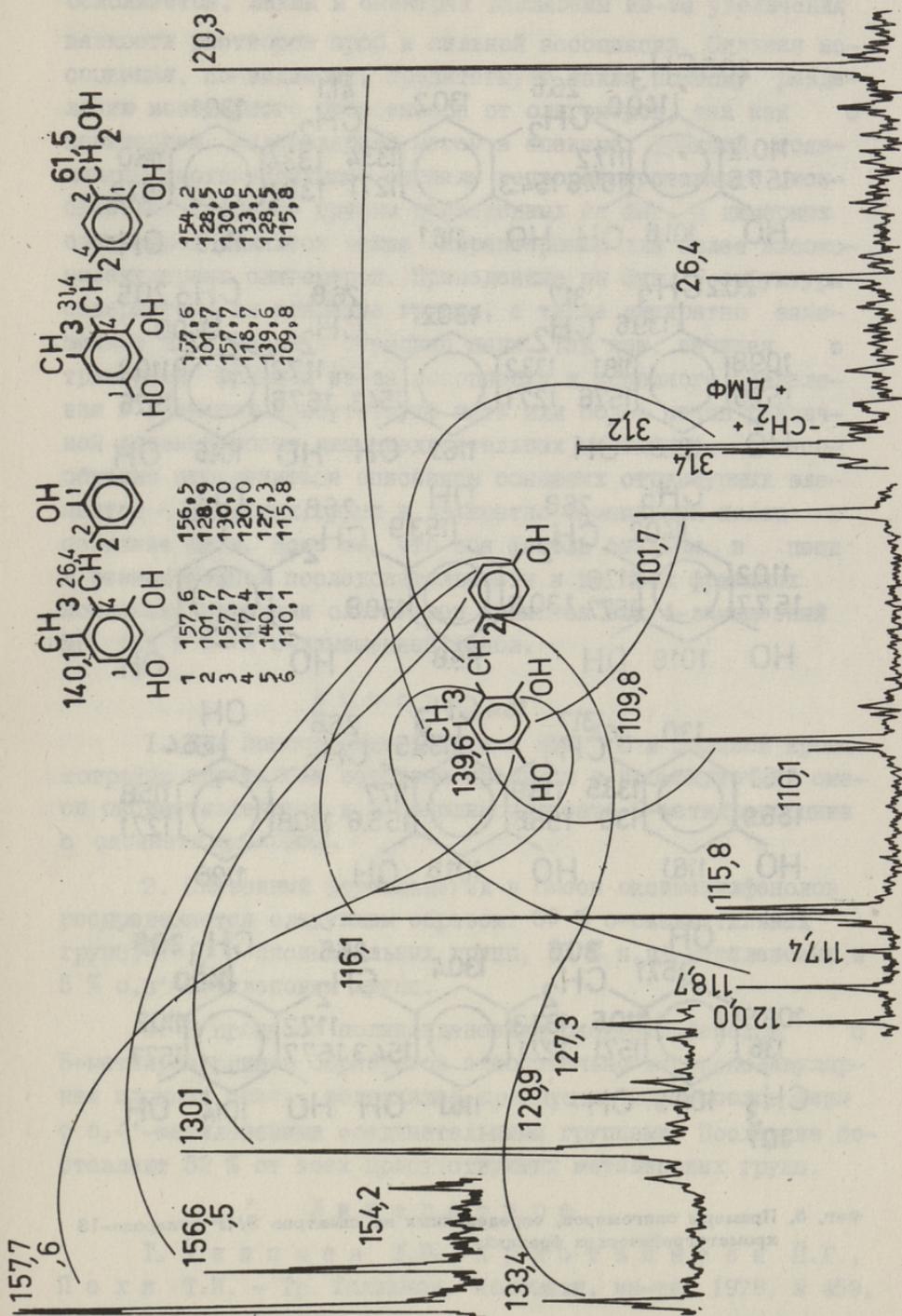
ожидать образования поликонденсата, в котором основными соолигомерами являются соединения с орто,4'-метиленовыми соединительными группами.

Анализ спектра ЯМР ^{13}C суммарного сополиконденсата показывает, что реакция МР со связанным в оксиметильные группы формальдегидом происходит с меньшей эффективностью, чем с формалином. В реакциях с формальдегидом в различных условиях количество непрореагировавшего МР составляет 25-35 % [1], в данном случае половина МР остается свободной, хотя условия реакции весьма жесткие для МР, МР задерживает гомополиконденсацию оксиметилфенолов, содержание п,п' + о,п'-метиленов (4I и 36 м.д. соответственно) практически не увеличивается, составляя 22 % от всех метиленов. Основными компонентами смолы являются о,4'-соконденсаты, как и ожидалось, и доля их составляет 52 % (фиг. 3). В условиях синтеза практически не образовалось олигомеров с участием положения 2 МР между гидроксильными группами. Пики метиленов фенольных о,о'-гомоконденсатов и ожидаемых п,4'- и п,2'-соконденсатов (при 3I-32 м.д.) частично перекрываются, составляя 23 % от всех метиленов. В ничтожном количестве (3 %) образовались 4,4'-гомо-олигомеры МР (23,9 м.д.) за счет разложения оксиметилфенолов. о-Оксиметильная группа присутствует в следах, так же как трехкратно замещенное фенольное кольцо, характерный пик гидроксилно-связанного углерода (152,2 м.д.) появляется в малом количестве в спектрах более тяжелых хроматографических фракций.

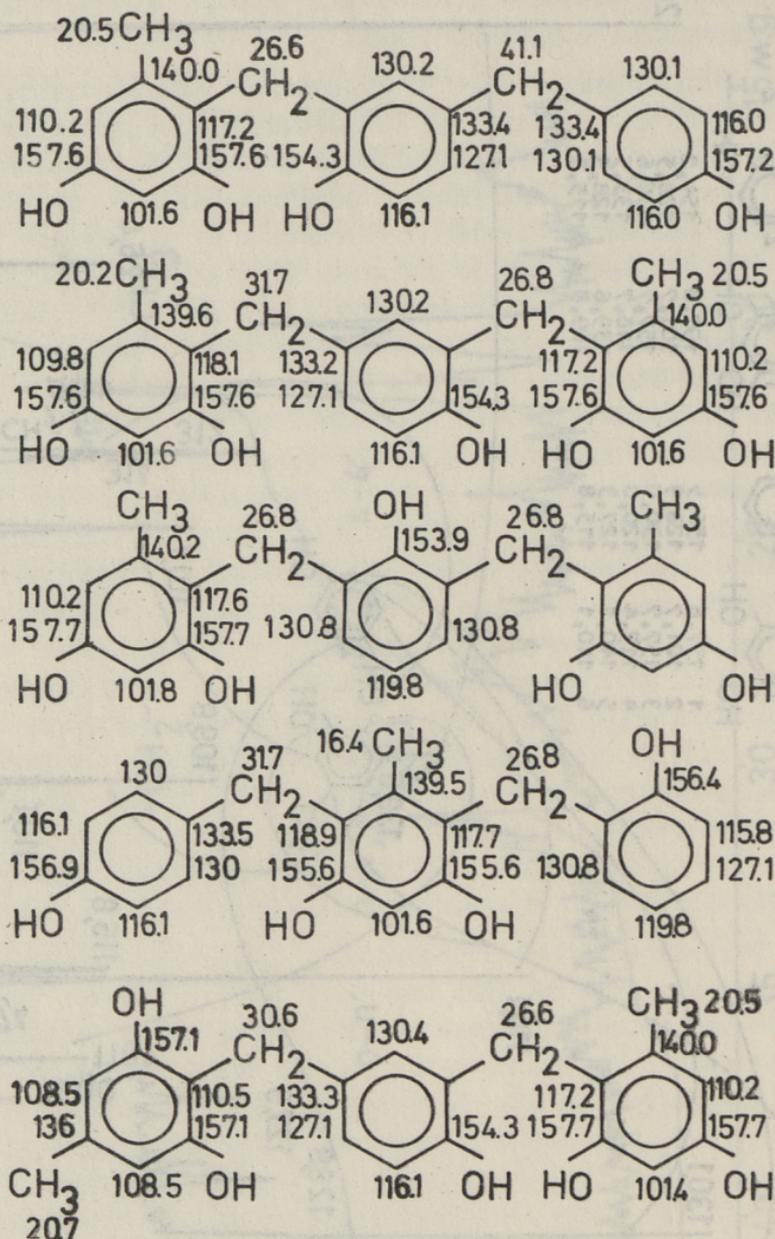
Результаты хроматографического фракционирования показывают, что 40 % от всей смеси или 60 % от смолы (без МР) состоит из высокомолекулярных олигомеров, не элюируемых этанолом. Эта часть смолы, вытесняемая из гелевой колонны диметилформамидом, образует последнюю фракцию без существенного разделения. Такое молекулярно-массовое распределение, при котором образуется мало низкомолекулярных олигомеров (до тетра- или пентамеров) свойственно смолам щелочного катализа. Из изучаемой смеси низкомолекулярным олигомерам принадлежит около 25 %. Во всех хроматографических фракциях преобладают соолигомеры. На фиг. 4 приведен спектр димерной фракции сополиконденсата с отнесением сигналов. С повышением молекулярной массы состав фракций



Фиг. 3. ^{13}C ЯМР спектр алифатической части суммарного сополиконденсата в растворе пиридина.



Фиг. 4. ^{13}C ЯМР спектр димерной фракции сополиконденсата в растворе пиридина.



Фиг. 5. Примеры олигомеров, определенных из спектров ЯМР углерода-13 хроматографических фракций.

осложняется. Линии в спектрах расширены из-за увеличения вязкости растворов проб и сильной ассоциации. Сильная ассоциация, по-видимому, препятствует также полному разделению мономерного оксибензола от олигомеров, так как с повышением молекулярной массы в спектрах фракций появляются соответствующие сигналы непрореагировавшего оксибензола. Концевые группы приведенных на фиг. 4 димерных олигомеров являются также характерными для более высокомолекулярных олигомеров. Приведенные на фиг. 5 структуры содержат те же концевые группы, а также двукратно замещенные МР и фенол в середине цепи. Так как, начиная с тримерной фракции из-за ассоциации и неполного разделения в спектрах присутствуют пять или более пиков различной интенсивности для соединительных метиленов, целесообразно ограничиться описанием основных структурных элементов - концевых групп и двукратно замещенных колец в середине цепи. Ясно то, что оба фенола связаны в цепи в равнообразной последовательности и во всех фракциях концевыми группами олигомеров являются как 4-замещенный МР, так и п- и о-замещенный фенол.

В ы в о д ы

1. При помощи спектроскопии ЯМР ^{13}C и гелевой хроматографии определены основные продукты в промежуточной смеси оксиметилфенолов и в сополиконденсате 5-метилрезорцина с оксиметилфенолами.

2. Связанный формальдегид в смеси оксиметилфенолов распределяется следующим образом: 69 % о-оксиметильных групп, 13 % п-оксиметильных групп, 13 % п,п'-метиленовых и 5 % о,п'-метиленовых групп.

3. В процессе поликонденсации оксиметилфенолов с 5-метилрезорцином образуется относительно высокомолекулярная сложная смесь, содержащая преимущественно соолигомеры с о,4'-метиленовыми соединительными группами. Последние составляют 52 % от всех присутствующих метиленовых групп.

Л и т е р а т у р а

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

2. Shoji Seto, Hikaru Horiuchi.
- J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1954, 57, 689-690.

3. De Breet, A.J.J., Dankelman, W.,
Huysmans, W.C.B., De Wit, J. - Die Angew. Makro-
mol. Chem., 1977, 62, 7-31.

4. Kim, M.G., Tiedeman, G.T., Amos, L.W.
- Carbon-13 NMR Spectroscopic Study of Phenol-Formaldehyde
Resins. Weyerhaeuser Science Symposium on Phenolic Resins,
Tacoma, 1979.

5. Dradi, E., Casiraghi, G., Sartori,
G., Casnati, G. - Die Makromol. Chem., 1978,
11(6), 1295-1302.

6. Mukoyama, Y., Tanno, T., Yokokawa,
H., Fleming, J. - J. Polym. Sci., 1973, A11, 3193.

7. Formaček, V., Desnoyer, L., Keller-
hals, H.P., Keller, T., Clerc, J.T.
- ¹³C Data Bank. Bruker-Physik, Karlsruhe, 1976.

8. Johnson, L.F., Jankowski, W.C. -
Carbon-13 NMR Spectra. Wiley-Interscience Publication, 1972.

9. Sprengling, G.R., Lewis, C.W. - J.
Am. Chem. Soc., 1953, 75(11), 5709-5711.

10. Липпман Х.В., Пехк Т.И., Кристья-
нсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427,
с. 31.

11. Levy, G.C., Nelson, G.L. - Carbon-13 Nu-
clear Magnetic Resonance for Organic Chemists. N.Y., Wiley-
Interscience, 1972, p. 84.

H. Lippmaa,
V. Siilats,
P. Christjanson

Investigation of Phenol-Formaldehyde
Polycondensation Products with
Spectroscopic Methods VIII

^{13}C NMR/GPC Analysis of Phenol-5-Methylresorcinol
Resin

Summary

Copolycondensate of 5-methylresorcinol with hydroxymethylphenols as well as the composition of intermediate hydroxymethylphenols have been studied by high field ^{13}C NMR/GPC analysis. Hydroxymethylphenols, prepared using excess formaldehyde, contain 69 % o-hydroxymethyl, 13 % p-hydroxymethyl groups, 13 % p,p'-methylene and 5 % o,p'-methylene groups. Copolycondensate is a complicated mixture characterized by large variety of bridging methylene groups from which 52 % belongs to o,4'-copolycondensate of phenol with 5-methylresorcinol.

УДК 542.953:547.466.3+547.563.13·023

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XV

Исследование реакции амидометилирования п-крезола

Несимметричная конденсация Манниха [1] в системах, включающих в качестве одного партнера лактамы, и другого — обладающие различным нуклеофильным потенциалом амины или резорцины, приводит к двоякой роли лактама в обоих случаях. В первом случае происходит реакция N-амидометилирования лактамного субстрата [2], а во втором — реакция C-амидометилирования резорцинового субстрата [3]. В последнем случае обязательным условием является реакция резорцинов с предварительно изготовленным N-оксиметил- ϵ -капролактамом. Реакция C-амидометилирования заключается в электрофильной атаке резорцинового субстрата амидометил-иммониево-карбониевым ионом. Увеличение скорости реакции амидометилирования и полное исключение реакции оксиметилирования-поликонденсации в присутствии кислотного катализатора [4] поддерживает концепцию, что N-оксиметил- ϵ -капролактамы являются источником этого иона.

В литературе имеются некоторые данные о получении продуктов несимметричной конденсации Манниха при реакции одноатомных фенолов с N-оксиметиллактамами [5, 6, 7]. Однако отсутствуют данные о систематическом исследовании хода и механизма таких реакций, структуры образующихся продуктов. Одноатомные фенолы в качестве реагента в конденсации Манниха с лактамами несомненно представляют интерес в связи с их более низким нуклеофильным потенциалом по сравнению с ранее использованными нами резорцинами и аминами.

Выбор пара-замещенного фенола объясняется упрощением исследования хода реакции и идентификации структуры продук-

тов, так как п-крезол в реакции с формальдегидом имеет только два активных водорода.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли редистиллированный п-крезол (п-Кр), диоксиметил-п-крезол (ДМ-п-Кр), полученный по [8] и перекристаллизованный из этилацетата, N-оксиметил-ε-капролактама (МКЛ), полученный как в [4], ε-капролактама (КЛ), перекристаллизованный из толуола, 35,8-процентный водный раствор формальдегида (ФА), полученный деполимеризацией параформа и параформ (Laborchemie Apolda) (ПФ).

Опыты проводили в расплаве исходных компонентов. В качестве основного метода анализа использовали спектроскопию ЯМР ^1H , аналогично предыдущим сообщениям [3, 4, 9]. Для установления возможностей получения продуктов амидометилирования (АМ) п-крезола при различных условиях реакций проведена серия опытов, результаты которых приведены в таблице I. Продолжительность опытов 6 часов.

Из таблицы I (опыт I) видно, что реакция п-крезола с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии каталитического количества HCl протекает по механизму амидометилирования, а реакция оксиметилирования-поликонденсации полностью исключена.

Щелочная среда (опыты 2 и 3), как и в случае резорцина [10], препятствует образованию продуктов АМ п-крезола, в противоположность указанному в [6]. Увеличение температуры до 100°C и количества NaOH до 0,1 моля ведет к поликонденсации п-крезола, и в качестве основных продуктов реакции образуются поликонденсаты с метиленовыми и диметилэфирными мостиками и оксиметильными группами.

Реакция в системе п-крезол-формальдегид-ε-капролактама в присутствии HCl (опыт 4), проведенная в аналогичных опыту I условиях, приводит к образованию продуктов АМ и продуктов реакции формальдегида с ε-капролактамом. По сравнению с опытом I образование продуктов АМ значительно замедлено, но поликонденсаты п-крезола отсутствуют, хотя при реакции последнего с формальдегидом (опыт 6 и 7) их образуется значительное количество. Увеличение количества кислоты и повышение температуры (опыт 5) хотя и ведет к

Условия проведения и результаты опытов

№ опыта	Соотношение исходных компонентов в молях	Температура, °С	Распределение формальдегидного -CH ₂ - между продуктами, %				другие формы	
			Ar-CH ₂ -N- (AM)	Ar-CH ₂ -Ar (MCL)	-N-CH ₂ -OH (MCL)	$\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{-CH}_2\text{-N-} \\ \text{CH}_2\text{-N-} \end{matrix}$ (ЭЛ)		-N-CH ₂ -N- (MCL)
1	п-Кр:МКЛ:НСЛ=1:1:0,001	80	87	-	-	-	13	-
2	п-Кр:МКЛ:NaOH=1:1:0,001	80	-	69	-	-	-	31
3	п-Кр:МКЛ:NaOH=1:1:0,1	100	-	23	19	-	-	58
4	п-Кр:КЛ:ФА:НСЛ=1:1:0,001	80	21	-	18	27	16	18
5	п-Кр:КЛ:ФА:НСЛ=1:1:0,01	100	78	9	2	-	11	-
6	п-Кр:ФФ:НСЛ=1:1:0,001	80	-	30	-	-	-	70
7	п-Кр:ФА:НСЛ=1:1:0,001	80	-	40	-	-	-	60
8	DM-п-Кр:КЛ:НСЛ=1:1:0,001	80	-	-	-	-	-	100
9	DM-п-Кр:КЛ=1:1	130	28	25	-	-	-	47
10	DM-п-Кр:КЛ:НСЛ=1:2:0,001 ^x	130	28	22	-	-	-	50

^x Температуру повышали ступенчато (80, 100, 120, 130 °С), общая продолжительность опыта 24 часа.

увеличению выхода продуктов АМ, но в этих условиях начинают образовываться поликонденсаты п-крезола.

В случае одноатомных фенолов является целесообразным выяснить возможность протекания реакции амидометилирования в условиях, когда оксиметильная группа предварительно связана с фенольным партнером. В реакционной смеси диоксиметил-п-крезола с ϵ -капролактамом в условиях проведения опытов АМ (опыт 8), однако, КЛ в реакцию не вступает, а из ДМ-п-Кр образуется незначительное количество поликонденсатов с диметиленэфирными мостиками. Ранее, спектроскопией ЯМР ^{13}C [II] доказано, что при 130°C КЛ химически связывается в молекулы поликонденсата диоксиметил-п-крезола. Опыт 9, проведенный в аналогичных условиях, подтвердил существование химической связи между КЛ и поликонденсатами ДМ-п-Кр, содержащими диметиленэфирные и метиленовые мостики. Присутствие каталитического количества HCl и увеличение количества КЛ (опыт 10) существенного влияния на состав конечного продукта не оказывают. Ступенчатое поднятие температуры от 80 до 130°C показало, что связывание КЛ к поликонденсатам п-крезола становится заметным лишь при 120°C . Мономерных продуктов АМ образуется ничтожное количество.

При изучении реакции АМ п-крезола методом ЯМР ^1H полезным оказалось снятие спектров параллельно в разных растворителях, а именно, в дейтерохлороформе, дейтероацетоне и пиридине. В таблице 2 приведены химические сдвиги протонов характерной метиленовой группы основных продуктов реакций формальдегида с п-крезолом и ϵ -капролактамом, полученные из спектров модельных веществ и реакционных смесей. В каждом из этих растворителей некоторые сигналы, характеризующие разные соединения, трудно разделить друг от друга, однако, сравнение спектров в трех растворителях дает возможность для определения всех основных продуктов реакции.

Исходя из результатов опытов, приведенных в таблице I, для получения мономерных продуктов амидометилирования одноатомных фенолов, так же как и в случае резорцинов [4], выгоднее всего оказалось проводить реакцию с N-оксиметил- ϵ -капролактамом в присутствии каталитического количества HCl (0,001 моль на 1 моль п-крезола).

Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги характерных метиленовых протонов в продуктах реакций формальдегида с п-крезолом и ϵ -капролактамом

№	Соединение	Химический сдвиг, м.д.		
		CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
I		4,32	4,32	4,53
II		4,42	4,40	4,56
III	$(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (МКЛ)	4,79	4,74	5,10
IV	$(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_5$ (ЭКЛ)	4,76	4,72	4,88
V	$(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_5$ (МАКЛ)	4,96	4,86	5,02
VI	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (ДМ-п-Кр) 	—	4,62	5,04
VII	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}'$ 	—	a 4,58 b 3,62-3,79	a 4,72-4,82 b 3,70-4,21
	R или R' = $-\text{CH}_2\text{OH}$	—	4,62	5,00
	R или R' = $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_5$	—	4,32	4,38
	$n = 0, 1, 2, \dots$			

Целью опыта, результаты которого приведены в таблице 3, являлось изучение влияния соотношения исходных компонентов и продолжительности реакции на выход целевых продуктов. Реакцию проводили при 80 °С, МКЛ добавляли по частям, по мере исчезновения его из реакционной смеси во времени. Выяснилось, что при избытке п-крезола реакция АМ протекает количественно. Образуются моно- и двузамещенный изомеры п-крезола (соединения I и II, таблица 2). Моноизомер N-(5-метил-2-оксibenзил)-ε-капролактam (фиг. I, Б) был выделен из эфирного раствора реакционной смеси

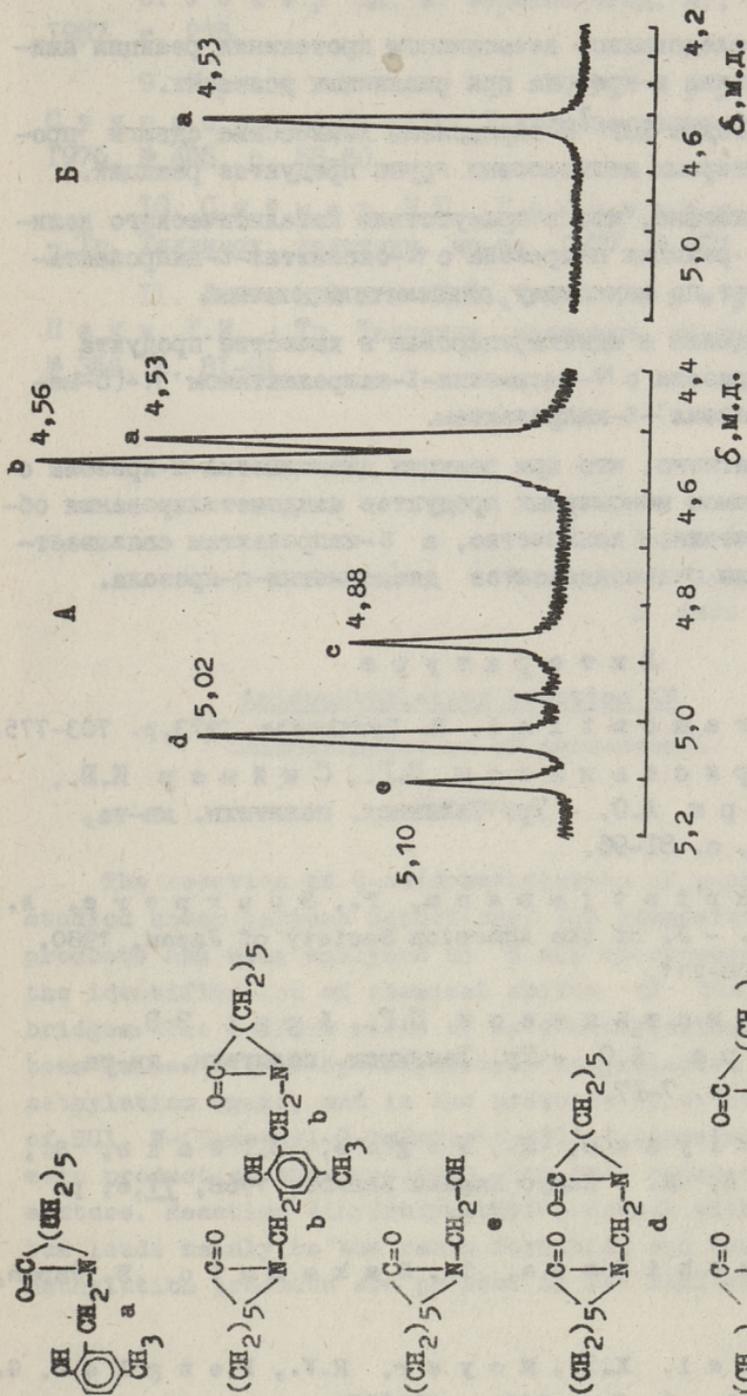
п-Кр:МКЛ:НСl = 1:0,75:0,001. Молекулярный вес выделенного изомера 227,5 (теор. 233,34), Т.пл. 102,5 °С.

Т а б л и ц а 3

Распределение формальдегидного -CH₂- между продуктами реакции п-крезола с МКЛ в присутствии каталитического количества НСl

Соотношение п-Кр:МКЛ	Время, час	-CH ₂ - в продуктах АМ, %			-CH ₂ - в продуктах реакции формальдегида с КЛ, %			
		всего	в том числе в соединениях		всего	в том числе в		
			I	II		МКЛ	ЭКЛ	МДКЛ
1:0,25	0,5	100	89	II	-	-	-	-
1:0,5	2	95	65	30	5	-	-	5
1:0,75	6	95	58	37	5	-	-	5
1:1	6	89	47	42	II	-	-	II
1:1,5	12	69	30	39	3I	8	7	16
1:2	18	62	25	37	38	8	9	2I
1:3	18	44	18	26	56	15	17	24

Прибавление МКЛ свыше эквимолярного соотношения не приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов, хотя доля двузамещенного изомера п-крезола возрастает. Скорость реакции снижается и значительную долю приобретают продукты превращения МКЛ (фиг. I, А). Повышение температуры до 100 °С на выход продуктов amidометилирования существенного влияния не оказывает.



Фиг. 1. Характерные части спектров ЯМР ^1H продуктов ацетилирования п-крезола в пиридине:
 А - реакционная смесь п-Кр:МКЛ:НСl = 1:2:0,001, 18 часов при 80 °С; Б - N-(5-метил-2-оксипензил)- ϵ -кап-ролактам.

В ы в о д ы

1. Исследовались возможности протекания реакции амидометилирования п-крезола при различных условиях.

2. Методом ЯМР ^1H определены химические сдвиги протонов характерных метиленовых групп продуктов реакций.

3. Показано, что в присутствии каталитического количества HCl реакция п-крезола с N-оксиметил- ϵ -капролактамом протекает по механизму амидометилирования.

4. Выделен и идентифицирован в качестве продукта реакции п-крезола с N-оксиметил- ϵ -капролактамом N-(5-метил-2-оксибензил)- ϵ -капролактамом.

5. Выяснено, что при реакции диоксиметил-п-крезола с ϵ -капролактамом мономерных продуктов амидометилирования образуется ничтожное количество, а ϵ -капролактамом связывается в молекулы поликонденсатов диоксиметил-п-крезола.

Л и т е р а т у р а

1. T r a m o n t i n i, M. Synthesis, 1973, p. 703-775.

2. К р и с т ь я н с о н П.Г., С и й м е р К.Ю.,
С у у р п е р е А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та,
1975, № 390, с. 81-96.

3. C h r i s t j a n s o n, P., S u u r p e r e, A.,
A r r o, Z. - J. of the Adhesion Society of Japan, 1980,
16, 5, p. 208-211.

4. К р и с т ь я н с о н П.Г., А р р о З.В.,
С у у р п е р е А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та,
1978, № 459, с. 7-17.

5. А к и у а м а, М., Н а г а е, Н., W a k e, S.,
О к а w a r a, М. - Kogyo Kagaku Zasshi, 1968, 71, 6, p.
928-934.

6. Y o s h i k a w a, T., S a k a m o t o, E. Japan,
73, 15953.

7. I d e l, K.I., M e y e r, R.V., F e n g l e r, G.,
M i c h a e l, O. Ger. Offen. 2616374.

8. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М., Госхимиздат, 1957, с. 275.

9. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 53-60.

10. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 21-30.

11. Липпмаа Х.В., Кийслер К.Р., Пехк Т.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1974, № 356, с. 81-91.

P. Christjanson,
A. Suurpere,
Z. Arro

Amidomethylation Reaction XV

Amidomethylation of para-cresol

Summary

The reaction of C-amidomethylation of p-cresol has been studied under various conditions. The composition of reaction products has been analyzed by ^1H NMR spectroscopy through the identification of chemical shifts of the methylene bridges. The maximum yield of amidomethylation products has been gained with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam as an amidomethylation agent, and in the presence of a catalytic amount of HCl. N-(5-methyl-2-hydroxybenzyl)- ϵ -caprolactam, as the main product of this reaction, has been separated from the mixture. Reacting dihydroxymethyl-p-cresol with ϵ -caprolactam leads mainly to the resin formation and monomeric amidomethylation products are present in the negligible amount.

УДК 542.953:547.565.2+547.495.2

К.Ю. Сиймер, А.О. Суурпере,

Т.К. Вялимяэ

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XVI

Исследование реакции резорцина с оксиметилмочевинами

Исследованию фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол посвящено много работ. Имеется также обширный патентный материал иностранных и советских авторов по способам получения продуктов совместной конденсации мочевины с фенолами, в частности, резорцинами. Так, например, получены модифицированные резорцином карбамидные смолы с повышенной водостойкостью [1], повышенной химической стойкостью и механической прочностью [2], рассмотрен целый ряд возможных модификаторов карбамидных смол, в том числе резорцина [3]. В ФРГ запатентованы способы получения стабильных водостойких модифицированных резорцином карбамидных смол [4], в США предложены способы синтеза смолы для производства слоистых деревянных материалов [5], японскими исследователями неоднократно запатентованы методы получения совмещенных резорцинокарбамидных смол [6]. Исследована модификация карбамидных смол с алкилрезорциновыми олигомерами ФР-12 и ФР-100 с целью увеличения влаго- и термостойкости клееных конструкций [7]. Необходимо подчеркнуть прикладной характер вышеприведенных работ.

В то же время изучению кинетики и механизма реакции амидометилирования фенолов с оксиметильными производными мочевины, в частности, реакциям двухатомных фенолов, уделено мало внимания. Предложены способы синтеза соединений диоксиметилмочевины с резорцином [8, 9], а также с 2,4-диметилфенолом [10], без уточнения их структуры. Изучена кинетика реакции резорцина с диоксиметилмочевинной [11].

Учитывая большой теоретический интерес и практическую перспективность применения совмещенных резорцинокарбамидных смол, является актуальным подробное исследование реакции Манниха в этом направлении. Использование формальдегида в химически связанном виде (оксиметилмочевины) предпочтительно для целенаправленного протекания реакции амидометилирования [12], так как при применении формалина могут превалировать реакции оксиметилирования мочевины или резорцинов.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования реакции резорцина с оксиметилмочевинами и изучения структуры продуктов амидометилирования спектроскопическими методами.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ использовали резорцин, монооксиметилмочевину (МММ) и диоксиметилмочевину (ДММ). Два последних вещества синтезировали по описанной в литературе методике [13].

Исследование реакции резорцина с оксиметилмочевинами проводилось без растворителя и в растворе.

Для получения гомогенного расплава требуется высокая температура, поэтому опыты в расплаве проводились при 100 °С при молярных соотношениях резорцина к МММ от 1:1 до 4:1 и к ДММ от 2,1 до 8:1.

Реакция амидометилирования в растворе изучалась по двум сериям опытов. В первой серии применялись водные растворы без катализатора (рН растворов около 5,0) при температурах 80, 60, 40 и 20 °С с целью выяснения оптимальных условий проведения реакции. Применялись вышеприведенные диапазоны молярных соотношений компонентов.

Во второй серии в качестве катализатора использовали *p*-толуолсульфоновую кислоту (концентрация катализатора в реакционной смеси 0,02 М, рН 1,0), опыты проведены при 20 °С согласно методике [5].

К 50 %-ному водному раствору резорцина в течение 2,5 часов прибавляли кристаллическое оксиметилпроизводное мочевины, причем молярное соотношение резорцина к общему количеству прибавленного МММ или ДММ составляло 2:1 и 3,3:1,

соответственно. После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовали до pH 7.

Полученные продукты реакции очищались методом селективной экстракции для удаления избытка резорцина. Многоступенчатым экстрагированием реакционных смесей смешанным растворителем из бензола и диэтилового эфира (5:1 до 1:1 по объему) удаляли непрореагировавший резорцин без существенных потерь продуктов амидометилирования. Пробы для анализов высушивали при комнатной температуре под вакуумом.

В качестве основного метода анализа реакционных смесей и продуктов реакции применялась спектроскопия ЯМР ^1H . Спектры сняты на спектрометре TESLA BS 487 C при рабочей частоте 80 МГц в растворе диметилсульфоксида и дейтероацетона 1:1 (по весу) или в пиридине. Химические сдвиги определены от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана.

Для конечных продуктов реакции также сняты спектры ЯМР ^{13}C и ИК-спектры.

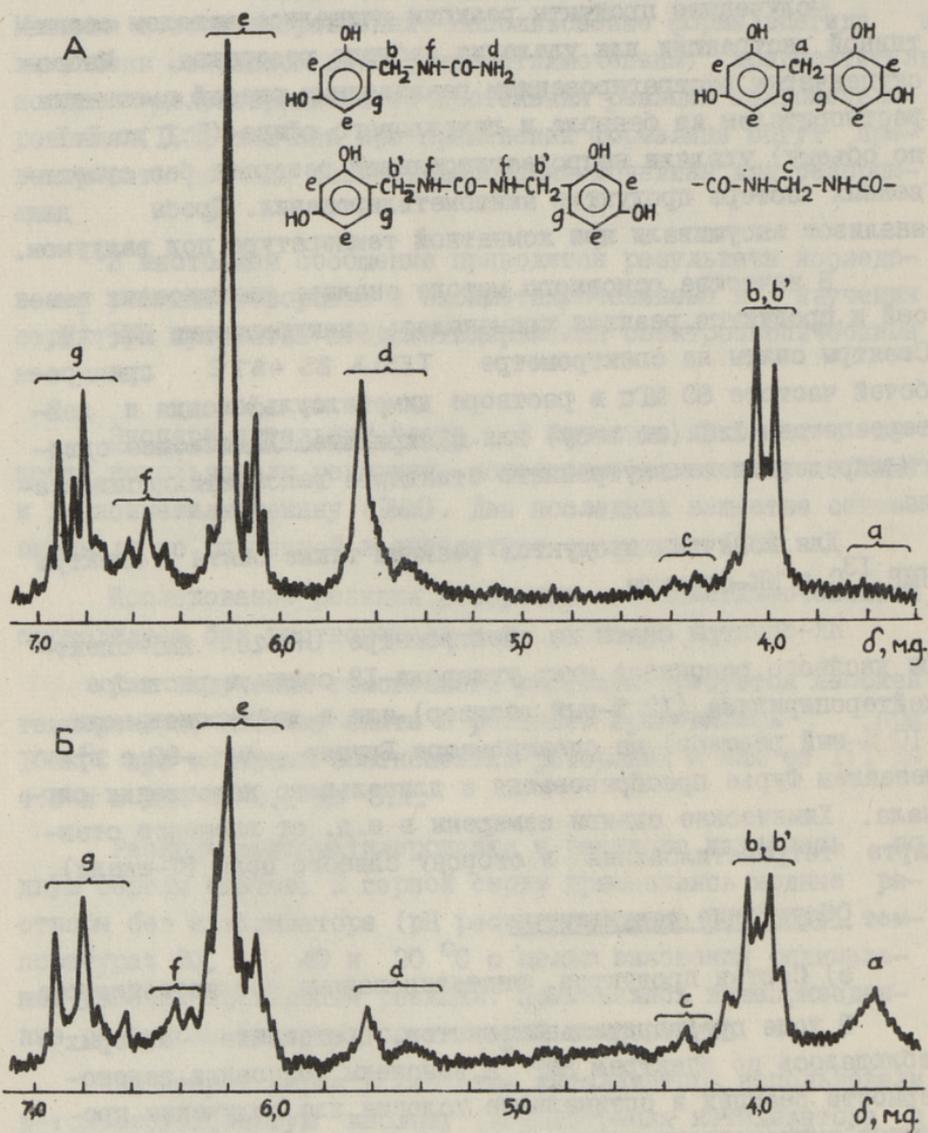
ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20. ЯМР-спектры двойного резонанса ядер углерода- ^{13}C сняты в растворе дейтеропиридина (12 %-ный раствор) или в дейтерометаноле (10 %-ный раствор) на спектрометре Брукер WM-90 с применением Фурье преобразования и длительного накопления сигнала. Химические сдвиги измерены в м.д. от внешнего стандарта тетраметилсилана в сторону слабого поля (σ -шкала).

Обсуждение результатов

а) Состав продуктов, синтезированных без катализатора.

В ходе предварительных опытов, протекание которых наблюдалось по спектрам ЯМР ^1H , выяснены основные закономерности реакций и оптимальные условия для получения продуктов амидометилирования. Отнесение сигналов протонов сделано на основе ранее интерпретированных спектров [12, 14].

Было найдено, что реакция в расплаве при 100 °C протекает быстро, но в нежелательном направлении с образованием заметного количества побочных продуктов. При реакции резорцина с ДММ предпочтительно образуются продукты поликонденсации резорцина, а в случае МММ — продукты поликон-

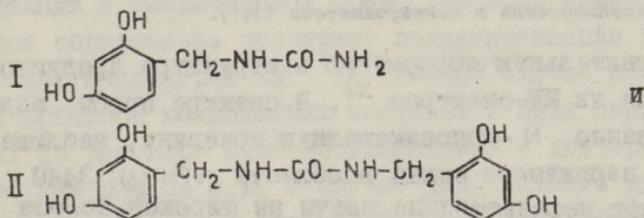


Фиг. 1. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции резорцина с монооксиметилмочевинной (А) и с диоксиметилмочевинной (Б) в растворе диметилсульфоксида и дейтероацетона (1:1).

денсации мочевины. Более длительное проведение опыта в обоих случаях приводит к разложению продукта амидометилирования. Итак, чрезмерно высокая температура и проведение реакции в расплаве нецелесообразны.

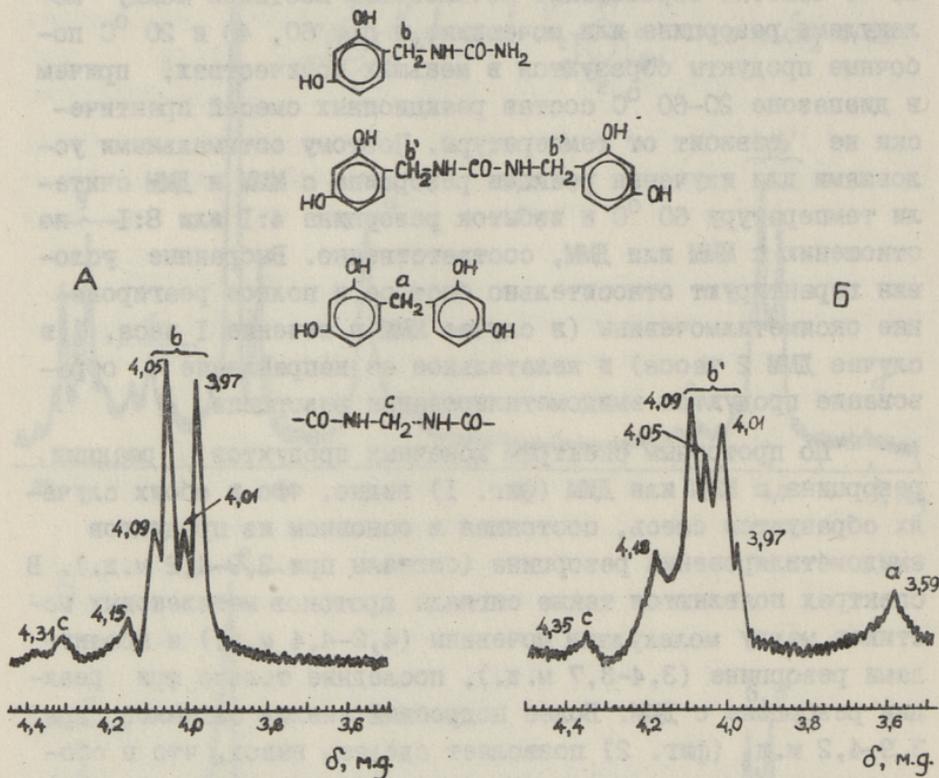
При опытах, проведенных в водных растворах, предпочтительнее образование продукта амидометилирования. При 80 °С заметно образование метиленовых мостиков между молекулами резорцина или мочевины, а при 60, 40 и 20 °С побочные продукты образуются в меньших количествах, причем в диапазоне 20–60 °С состав реакционных смесей практически не зависит от температуры. Поэтому оптимальными условиями для изучения реакции резорцина с МММ и ДММ считали температуру 60 °С и избыток резорцина 4:1 или 8:1 по отношению к МММ или ДММ, соответственно. Выбранные условия гарантируют относительно быстрое и полное реагирование оксиметилмочевины (в случае МММ в течение 1 часа, в случае ДММ 2 часов) и желательное ее направление – образование продуктов амидометилирования резорцина.

По протонным спектрам конечных продуктов реакции резорцина с МММ или ДММ (фиг. 1) видно, что в обоих случаях образуется смесь, состоящая в основном из продуктов амидометилирования резорцина (сигналы при 3,9–4,2 м.д.). В спектрах появляются также сигналы протонов метиленовых мостиков между молекулами мочевины (4,2–4,4 м.д.) и молекулами резорцина (3,4–3,7 м.д.), последние только при реакции резорцина с ДММ. Более подробный анализ сигналов при 3,9–4,2 м.д. (фиг. 2) позволяет сделать вывод, что в обоих случаях сигнал состоит из двух дублетов, принадлежащих протонам метиленовых групп продуктов амидометилирования. В обоих случаях образуется смесь двух соединений:



При этом в реакции резорцина с МММ образуется преимущественно соединение I, а в реакции с ДММ – соединение II. Об-

разование обоих продуктов возможно потому, что при растворении исходных веществ (МММ и ДММ) в воде они частично диссоциируют с образованием формальдегида, что является причиной протекания параллельных реакций. Образование монопродукта при реакции ДММ с резорцином подтверждается также сигналом группы NH_2 в спектре конечного продукта реакции (5,3-5,8 м.д. на фиг. I, Б).



Фиг. 2. Часть спектра ЯМР ^1H продуктов реакции резорцина с монооксиметилмочевинной (А) и диоксиметилмочевинной (Б) в растворе диметилсульфоксида и дейтероацетона (1:1).

Дополнительную информацию о структуре продуктов реакции получили из ИК-спектров ^X). В спектре пробы, содержащей преимущественно N-монозамещенную мочевину, наблюдаются две полосы первичного амина в области $\nu(\text{NH}_2)$ 3440 и 3340 cm^{-1} как неразрешенные плечи на широкой полосе $\nu(\text{OH})$ резорцина. Первая из этих полос хорошо доказывает присутст-

^X) ИК-спектры интерпретированы Х. Липпмаа.

вие первичного амина. Полосы в области $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ принадлежат также и вторичным аминам. В спектре пробы, в которой преобладала N,N' -дизамещенная мочевины, практически не видна полоса $\nu(\text{NH}_2)$ 3440 см^{-1} , что указывает на преобладание вторичного амина в этой пробе.

Установление структуры продуктов амидометилирования резорцина с МММ и ДММ проводилось на основе спектров ЯМР ^{13}C , снятых в дейтеропиридине. Отнесение линий в спектрах ЯМР ^{13}C продуктов проведено на основе сопоставления со спектрами смесей изомеров [15] и по спектрам модельных соединений из мочевины [16].

Выяснилось, что в обоих случаях в резорциновом кольце преобладает 4-замещение (химический сдвиг ядер углерода- ^{13}C метиленовой группы 40,5 м.д.), 2-замещение ($-\text{CH}_2-$ при 34,3 м.д.) незначительно. Количество двузамещенных производных резорцина низкое и не превышает содержания других примесей. Об одновременном присутствии обих соединений в продуктах амидометилирования резорцина с МММ и ДММ можно судить по наличию двух линий в спектрах ЯМР ^{13}C от карбонильных углеродов. При этом, в случае ДММ, сигнал от карбонильного углерода смещен на 0,5-0,6 м.д. в более сильное поле.

б) Состав продуктов, синтезированных в присутствии катализатора

В опытах с применением катализатора p -толуолсульфокислоты в качестве основных продуктов реакции образовались те же соединения I и II, структура которых была приведена выше. Таким образом, кислотность среды в выбранных условиях на направление протекания реакций не влияет. Особенностью реакции в сильноокислой среде ($\text{pH } 1,0$) является незначительное образование продуктов поликонденсации резорцина и мочевины. В спектрах ЯМР ^1H в данном случае появляются сигналы протонов метиленовых мостиков в виде синглетов при 4,0 м.д. (в растворе диметилсульфоксида и дейтероацетона) в случае МММ и 4,04 м.д. в случае ДММ. Слияние дублетов, по-видимому, связано с увеличением скорости обмена протонов NH -групп в присутствии примеси сильной кислоты.

Из реакционной смеси резорцина с ДММ после многократного экстрагирования смесью бензола и диэтилового эфира

был получен чистый продукт II с температурой плавления 112 °C.

Продукт реакции резорцина с МММ имеет в сильноокислой среде ограниченную растворимость. Из растворимой части был выделен чистый продукт I, имеющий температуру плавления 133 °C. Около 20 % от продукта амидометилирования выпадало из реакционной смеси в виде белого осадка, который разделяли селективным растворением в метаноле. Примерно 10 % осадка осталось нерастворенным в метаноле. Содержание азота в высушенном осадке равнялось 31,61 %. ИК-спектрами доказано, что эта часть представляет собой карбамидную смолу, которая характеризуется широкими амидными полосами при 1640 см⁻¹ и 1560 см⁻¹, полосой концевого CH₂OH при 1040 см⁻¹ и суммарной полосой $\nu(\text{NH}, \text{NH}_2, \text{CN})$ при 3350 см⁻¹.

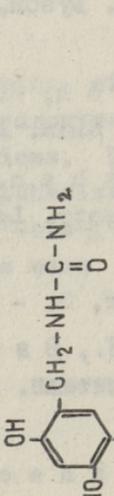
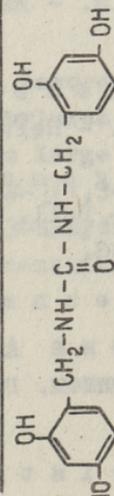
Растворимая в метаноле часть является соединением I. ИК-спектр этого продукта указывает на чистоту его, и в нем отсутствуют типичные полосы карбамидной и резорциновой смол. Прореагирование резорцина выражается в сдвиге полосы $\nu_{\text{ac}}(\text{C=O})$ от 968 см⁻¹ до 980 см⁻¹. Первичный и вторичный амиды представлены полосами $\nu(\text{NH}_2, \text{NH})$ при 3450, 3340 и 3100 см⁻¹, суммарная полоса 1570 см⁻¹ (перекрывание амида I, II и $\nu(\text{C=C})_{\text{ар.}}$).

Структура продуктов реакции амидометилирования резорцина с МММ и ДММ в присутствии п-толуолсульфокислоты установлена однозначно спектрами ЯМР ¹³C, снятых в дейтерометаноле. В таблице I приведены химические сдвиги углерода-13 продуктов амидометилирования резорцина, полученных в присутствии катализатора и без него (растворитель C₅D₅N). Из таблицы видно, что значения химических сдвигов мало отличаются при использовании двух различных растворителей.

Спектры ЯМР ¹³C в дейтерометаноле доказывают, что в выбранных условиях в присутствии п-толуолсульфокислоты образуются довольно чистые продукты амидометилирования

N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-карбамид и N,N'-бис-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-карбамид. При этом в обоих случаях отсутствует 2-замещение. Возможно присутствие 4-6-дизамещенных продуктов амидометилирования, хотя выбранные исходные молярные соотношения компонентов (большой избыток резорцина) способствуют образованию монозамещенных продуктов. Эlemen-

Химические сдвиги ^{13}C продуктов реакции резорцина с оксиметилмочевинами

Растворитель	Ароматические углероды						Углерод $\text{C}=\text{O}$	Соединительный $-\text{CH}_2-$	
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6			
 $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	CD_3OD	157,7	104,2	159,2	118,3	131,5	107,7	162,6	40,4
	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	158,2	104,5	159,6	118,3	131,5	107,4	161,9	40,4
 $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-$	CD_3OD	157,6	104,1	159,1	118,4	131,5	107,7	162,0	40,5
	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	158,2	104,4	159,6	118,2	131,4	107,3	161,4	40,4

тарным анализом продуктов определено содержание азота в соединении I 15,3 % и II 9,0 % (теор. 15,4 % и 9,2 %, соответственно). Это подтверждает, что дизамещенные соединения резорцина в составе продуктов практически отсутствуют.

В ы в о д ы

I. Исследована реакция амидометилирования резорцина с N-оксиметилмочевинной и N,N'-диоксиметилмочевинной в расплаве и водных растворах.

2. Выделены и идентифицированы в качестве основных продуктов реакции N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-карбамид и N,N'-бис-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-карбамид, структура которых установлена ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектрами.

Л и т е р а т у р а

1. Авт. свид. СССР № 184438, БИ, 1966, № 15.

2. Авт. свид. СССР № 293821, БИ, 1971, № 6.

3. S z l e z u n g i e r, W., Z m i h o r s k a, A. - Polimery, 1973, 639-641.

4. Пат. Германии № 1102394, № 1109110.

5. Пат. США № 4032515.

6. Пат. Японии № 72 37512, № 72 39445, № 78 114922, № 78 117032 и № 78 145897.

7. Х а с а н о в Р.Ш., З а б у р у н о в В.А., Х р у л е в В.М. - Изв. вузов, Лесной журнал, 1977, 6, с. 121-125.

8. De D i e s b a c h, H., W a n g e r, O., v o n S t o c k a l p e r, A. - Helv. Chim. Acta, 1931, 14, 355-368.

9. R a n g a n a t h a n, S., B o s e, S.M., N a y u d a m m a, Y. - Bull. Centr. Leather Res. Inst. Madras, 1958, 5, 131-148.

10. Z i g e u n e r, G. - Monatshefte f. Chemie, 1951, 82.

11. А а р н а А.Я., В а б а о я Ю.Ф., К и й с л е р К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1971, № 311, с. 3-15.

12. C h r i s t j a n s o n, P., S i i m e r, K. - Chemica Scripta, 1981.

13. Kadowaki, H. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1936, 11, 248-261.

14. Horn, V., Wendorf, G., Rädler, K.-P. - Plaste und Kautschuk, 1978, 25, 10, 570-575.

15. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1976, № 405, с. 73-91.

16. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я., Гурман Н.М. - Высокомолекулярные соединения, 1977, 4, с. 776-784.

K. Siimer,
A. Suurpere,
T. Välimäe

Amidomethylation Reaction XVI

Reaction of Resorcinol with Hydroxymethyl Derivatives
of Urea

Summary

The amidomethylation reaction of resorcinol with N-hydroxymethylurea and N,N'-dihydroxymethylurea has been studied under different conditions. The large excess of resorcinol has been used to synthesize N-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4-methyl]-urea and N,N'-bis-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4-methyl]-urea. These products were identified by ^1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopy.

Glueing Process with Resorcinol Adhesive
by "Two Liquid Component Spray Method"

Seinosuke Horiki, Kuninori Ito,
Yoshiaki Ogawa
(Nagoya Oilchemical Co.)

Summary

In order to use effectively a comparatively short gelation time of resorcinol adhesives, the authors have developed "two liquid component spray method" according to which supplying, mixing and applying of resorcinol resin and liquid curing agent with a constant proportion is performed automatically by a special glueing apparatus. In this paper, the outline of this novel method is explained and some conditions have been determined that should be fulfilled while using the apparatus concerned. Experimental results prove the "two liquid component spray method" to be a sufficiently reliable glueing process.

1. Introduction

Generally, the glueing process with resorcinol adhesives, the weighing and mixing of resin and powdered curing agent are time- and labour-consuming manual operations. In the case of adhesives of high reactivity at the ambient temperature and with a short pot life, such consumption of time leads to further shortening of pot life which often has a fatal influence upon adhesive properties.

The present authors have developed the "two liquid component spray method" according to which automatic supplying,

mixing and applying of resorcinol resin and liquid curing agent in a constant proportion is performed using a special glueing apparatus.

The "two liquid component spray method" may be a sufficiently reliable glueing process, if certain conditions are fulfilled. It is practically a very useful processing method, giving possibility to mechanize and automatize the existing manual operations, and to utilize the gelation time of the adhesives to the limit.

2. Outline of "two liquid component spray" apparatus

In Figure 1 the flow chart of the two liquid component spray apparatus is shown. Resorcinol resin (abbreviated as A below) from reservoir (1) and liquid curing agent (abbreviated as B below) from reservoir (2) are supplied to static mixer (8) by pump (7) through cylinders (4), (5) and through cylinder (6) respectively, and the mixed adhesive is discharged by spray gun (9). The mixing ratio of A and B is proportional to the number of cylinders of equal volume which are used for A and B respectively; in this apparatus it is maintained at 2 : 1. When the discharge from gun (9) is stopped for a long period, valves (10) and (11) are closed, valve (12) is opened, and water from reservoir (13) is sprayed from gun (9) through mixer (8) by pump (14) to prevent blockage of pipes and nozzles by residual curing adhesive.

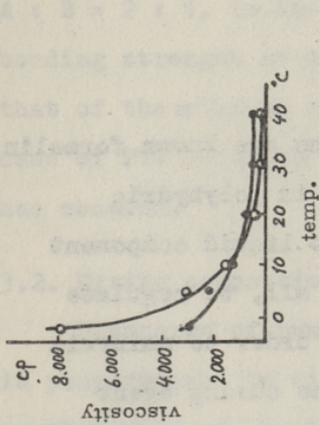


Fig. 3. Viscosity change of DFK resin and its liquid curing agent No 4 with temp.
 ○ DFK - INB-K
 ● Hardener No 4

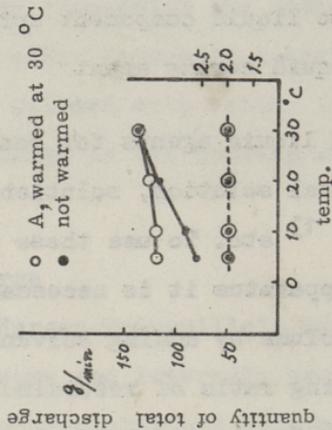


Fig. 4. Effects of temp. upon mixing ratio and total discharge.

DFK-INB-K 100 wt. parts
 paraform 10 "
 walnut powder 7 "
 water or 10 % PVA soln. 0-80 "
 ○ 10 % PVA soln.
 ● water

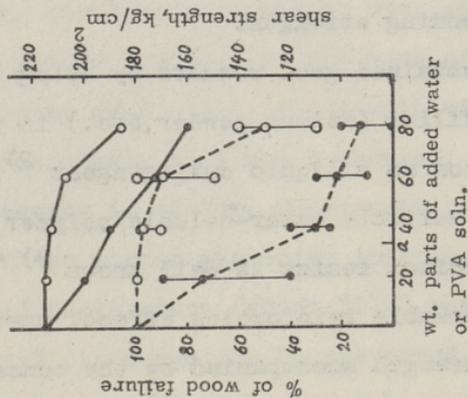


Fig. 2. Ordinary bonding strength of DFK resin diluted with water or 10 % PVA soln.

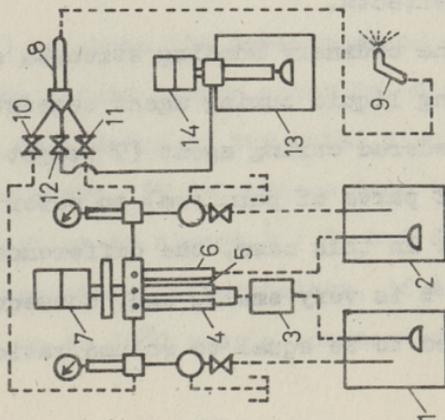


Fig. 1. Flow chart of two liquid component spray apparatus.

3. Some conditions that should be fulfilled to exploit the "two liquid component spray method"

3.1. Liquid curing agent

As liquid agents for resorcinol resins are known formalin, hemiformal solution, solution of paraform in polyhydric alcohol ¹⁾ etc. To use these agents in "two liquid component spray" apparatus it is necessary, first of all, to regulate their volume by adding solvent to them in order to maintain the mixing ratio of resorcinol resin to the curing agent A : B at 2 : 1. Addition of solvents, however, decreases the viscosity and the concentration of adhesive leading to the decrease of bonding strength.

We have obtained good results by using the dispersion of paraform and filler (walnut powder etc.) in water-soluble polymer solution as a liquid curing agent ²⁾.

PVA is a suitable water-soluble polymer, whose simultaneous use with resorcinol resins is well known ^{3) 4)}. PVA solution indicates remarkable reinforcing effect, prevents decrease of the bonding strength accompanied by the concentration decrease of resorcinol resin, shows thickening, dispersing and sedimentation-preventing effects.

In Figure 2 the ordinary bonding strength of birch to birch samples, using liquid curing agent consisting of dispersed ordinary powdered curing agent (7 weight parts of walnut powder to 10 weight parts of paraform) in water or in 10 % PVA solution, is shown. In this case, the difference in specific gravities of A and B is very small, and, consequently, weight ratio can be assumed to be equal to volume ratio. Point (a)

in the figure corresponds to the mixing proportion of $A : B = 2 : 1$. In the case of water dispersion the ordinary bonding strength at point (a) is rather decreased compared to that of the original adhesive, not diluted with water. In the case of PVA solution hardly any change in the bonding strength has occurred.

3.2. Mixing proportion and discharge

Discharge of pump obeys the Hagen-Poiseuille's law and is proportional to discharge pressure and inversely proportional to viscosity of the liquid provided diameter and length of the pipe are fixed. If cylinders (4), (5) and (6) of pump (7) (Fig. 1) are linked, the discharge ratio, viz. mixing proportion is constant and is always 2:1 even in the case of independent change of the viscosity of A and B. Along with viscosity change, however, the total discharge of A and B changes, increasing in summer and decreasing in winter. Consequently, if the resorcinol resin which shows marked viscosity increase in winter is heated at a fixed temperature (about 30°C) before used, decrease of the total discharge can be prevented. At the same time, heating prevents poor adhesion caused by temperature lowering.

In Figure 3 is shown the dependence of the viscosity of DFK resin and its liquid curing agent No. 4 upon temperature, in Figure 4, the dependence of the total discharge and mixing ratio upon temperature. It is obvious from the figures, that the mixing proportion is always 2 : 1, but discharge changes greatly with temperature. Nevertheless, if A is always used warmed at least up to 30°C, nearly constant discharge can be

maintained regardless of the lowered atmospheric temperature.

3.3. Treatment of remaining adhesive

In the case of the "two liquid component spray method", it is difficult to equalize discharge of adhesive to its virtual consumption perfectly, so in many cases the excess of adhesive, exceeding consumption, presents a problem. Reuse of the residual adhesive solution is possible in principle. According to the "theory of pouring-more" of Horiki and Mori ⁵⁾, repeated supply of the new adhesive solution intermittently to the residual adhesive solution, curve of critical residual ratio can be obtained from the kinetic equation of viscosity change derived by Borosgyevi et al. ⁶⁾. The possibility of reuse may be judged from the residual ratio of reused adhesive b and the residual ratio of time τ determined by supplying interval. If the mixing of both the new and the old solution is perfect, and chemical processes in the mixed solution proceed uniformly, then in the case of

$$b < \tau^{\frac{1}{\alpha-1}} \quad (\alpha = 1.4) \quad (1)$$

the gelation time may be prolonged infinitely. In other words, if b and τ are selected so as to conform to the condition of the equation (1), the reusing of residual adhesive solution by the method of "pouring-more" is possible.

3.4. Durability of adhesive

The durability of the adhesive manufactured by mixing resorcinol resin and liquid curing agent in proportion 2 : 1, has been determined by measuring bonding strength of glued samples (birch x birch) after environment test. The obtained

results are presented in Table 1. The liquid curing agent No. 4, containing PVA as a dispersing agent for DFK resin, shows almost the same performance in durability as the original adhesive. In the environment test, the influence of periodically changing access of moisture to the bonded sample, alternating freezing and melting, deformation by expansion and contraction, and other effects on the bonding strength are estimated.

It is evident from the results in Table 1 that the durability of the adhesive consisting of DFK resin and curing agent No. 4 is satisfactory even in the case of glueing by the "two liquid component spray method", and that described technological process is sufficiently reliable.

4. Conclusions

1. It is shown that the "two liquid component spray method" provides almost the same bonding strength as the original adhesive and satisfactory durability if the ratio of the resorcinol resin and the liquid curing agent is maintained at 2 : 1.

2. The liquid curing agent consists of paraform and a filler, dispersed in solution of a proper water-soluble polymer, for example PVA solution.

3. In the case of low ambient temperature during the winter season, the resorcinol resin has to be warmed to prevent poor adhesion and diminished discharge from the apparatus described.

4. Excess of the discharged adhesive can be reused under certain conditions based on the "pouring-more theory" of Horiki and Mori, confirming the practicability of the "two liquid component spray method".

Table 1. Bonding strength of DFK adhesive after environment test (birch x birch)

DFK-1NB-K	100	100	100	100	100	100
37% formalin	-	-	-	27	-	-
paraform	10	10	-	-	10	-
walnut powder	7	7	-	7	7	-
water	-	33	-	16	-	-
ethylene glycol	-	-	-	-	33	-
hardener No. 4	-	-	50	-	-	-
ordinary bonding strength						
shear strength (kg/cm ²)	235	230	234	162	146	
% of wood failure	100	75	100	70	15	
bonding strength after environment test						
shear strength (kg/cm ²)	105	86	106	83	37	
% of wood failure	78	3	75	19	0	
(environment test)	20°C (in water) x 15.5 h → 20°C (65% RH) x 0.5 h →					
	-20°C x 7.5 h → 20°C (65% RH) x 0.5 h →					
	45°C (95% RH) x 15.5 h → 20°C (65% RH) x 0.5 h →					
	-20°C x 7.5 h → 20°C (65% RH) x 0.5 h →					

One cycle of 48 h, and 24 cycles of repetition were done.

Difference of specific gravity of A and B is so small that weight ratio may be regarded as equal to volume ratio.

Hardener No. 4 is a commercial product of Nagoya Oilchemical Co. in which PVA dispersing agent is used.

Literature

1. Japan Patent (Tokkyo Kokai Koho) 1981 - 4584.
2. Japan Patent pending.
3. Japan Patent (Publication No.) 1968 - 5817.
4. Japan Patent (Tokkyo Kokai Koho) 1979 - 69158.
5. S.Horiki and T.Mori; report at the 19th Symposium on Adhesion and Adhesives in Tokyo on June 11 1981.
6. E. von Borosgyevi et al. - Angewandte Makromolekulare Chemie, 1971, 15, 1-8.

(This paper has been reported at the 19th Symposium on Adhesion and Adhesives in Tokyo on June 10, 1981.)

УДК 668.395.6:678,632'523'21

А.Ф. Кёзель, М.Х. Эверт

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СМЕСИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ
НА СВОЙСТВА АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВЫХ КЛЕЕВЫХ СМОЛ

Во всем мире для производства клеенных деревянных конструкций широко применяют резорциновые и фенолрезорциновые клеи [1-3]. Из-за дефицитности и высокой цены резорцина резорциновые клеи часто заменяют фенолрезорциновыми, которые по свойствам аналогичны [4, 5].

В проблемной лаборатории сланцехимического синтеза ТПИ для этой цели разработаны алкилрезорцинформальдегидный клей ДФК-1АМ и алкилрезорцинформальдегидный клей ДФК-14 [6].

Стабильность свойств алкилрезорциновых клеев в основном зависит от постоянного качества сланцевого фенольного сырья. В данном сообщении проводятся результаты определения физико-химических и механических свойств клеев ДФК-1АМ и ДФК-14 в зависимости от фракционного состава алкилрезорцинового сырья.

Экспериментальные данные и обсуждение. Фракции алкилрезорцинов получали путем вакуумной ректификации суммарных сланцевых двухатомных фенолов при остаточном давлении 2666 Па в насадочной колонне с эффективностью 20 теоретических тарелок. Были получены следующие фракции: предварительная фракция до 160 °С (выход 12,9 %), 160-170 (10,0 %), 170-176 (15,7 %), 176-178 (15,6 %), 178-185 (16,9 %), 185-240 (12 %) и остаток выше 240 °С (16,9 %). В табл. I приведена характеристика различных смесей алкилрезорцинов (в т.ч. полученных фракций), применяемых в настоящей работе в качестве исходного фенольного сырья при синтезе алкилрезорциновых смол.

Характеристика различных смесей алкилрезорцинов

Наименование показателя	Фракции алкилрезорцинов, °С при 2666 Па						Суммарные водорастворимые двухатомные фенолы	Концентрат 2,5-диметилрезорцина ^X
	160-170	170-176	176-178	178-185	185-240	160-240		
Содержание OH-групп, мг экв./г	14,0	15,0	15,0	14,1	11,3	14,1	12,9	14,4
Средняя молекулярная масса	127	124	124	130	160	131	141	139
Состав, %: резорцин	14,2	3,5	0,9	0	0	3,1	2,3	0
2- и 4-метилрезорцины	15,1	4,6	1,3	0	0,8	4,1	2,6	0,4
5-метилрезорцин	21,4	58,6	71,6	32,0	3,2	38,7	30,3	5,3
2,5-диметилрезорцин	25,2	13,1	2,8	0	0	8,6	5,8	60,8
5-этилрезорцин	0	2,5	6,6	34,3	9,7	13,2	10,2	5,4
2-этил-5-метилрезорцин	4,5	1,6	0,3	0	0	1,3	1,7	6,5
4,5-диметилрезорцин	1,8	3,1	7,4	22,9	3,0	8,5	5,7	0,2
2-метил-5-этилрезорцин	1,5	3,7	3,0	0,8	0,9	2,0	1,9	16,9
2,4,5-триметилрезорцин	2,1	3,4	2,4	2,6	0	2,4	2,1	1,1
5-пропилрезорцин	0,6	0,8	0,7	2,8	9,4	2,5	1,9	2,1
остальные алкилрезорцины и неизвестные соединения	14,2	5,1	3,0	4,6	73,0	15,6	35,5	1,3
Содержание трехфункциональных резорцинов (резорцин и 5-замещенные резорцины), %	36,2	65,4	79,8	69,1	22,3	57,5	44,7	12,8

^X Концентрат 2,5-диметилрезорцина был получен многократной перекристаллизацией из водного раствора "Алкиреза".

Характеристика клеевых смол ДФК-14 и ДФК-1АМ

Фракция алкил-ос-резорцинов, или наименованные фенолы	Смола ДФК-14				номер смолы	время гелеобразования клея при 35 °С, мин	Смола ДФК-1АМ	
	номер смолы	содержание свободного фенола, %	динамическая вязкость при 20 °С, сп	время гелеобразования клея при 35 °С, мин			динамическая вязкость при 20 °С, сп	время гелеобразования клея при 35 °С, мин
160-170	I	4,3	239	81	12	185	70	
170-176	2	4,2	265	40	13	174	28	
176-178	3	4,3	286	35	14	166	30	
178-185	4	3,8	260	37	15	154	36	
185-240	5	4,5	339	81	16	223	57	
160-240	6	4,2	255	48	17	179	35	
"Ал кирез" 170-185	7	3,4	260	45	18	178	33	
Суммарные водорастворимые двухатомные фенолы	8	7,2	219	69	19	-	-	
2,5-диметилрезорцин	9	3,8	204	115	20	185	85	
резорцин	10	3,8	266	64	21	133	92	
5-метилрезорцин	11	3,5	195	23	22	81	21	

Т а б л и ц а 3
 Максимальное повышение температуры (Δt_{\max}) и относительная реакционная способность ($\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\max R}}$)
 двухатомных фенолов и клеевых смол ДФК-14 и ДФК-1АМ

Фракция алкил-резорцинов, °С или наименован- ние фенола	Двухатомные фенолы			Смола ДФК-14			Смола ДФК-1АМ		
	$\Delta t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\max R}}$	номер смолы (табл. 2)	$\Delta t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\max R-смолы}}$	номер смолы (табл. 2)	$\Delta t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\max R-смолы}}$	
	160-170	4,9	1,63	1	4,1	1,11	12	4,0	0,8
170-176	7,0	2,33	2	7,2	1,95	13	8,4	1,68	
176-178	7,9	2,63	3	7,9	2,14	14	8,9	1,78	
178-185	6,7	2,23	4	7,3	1,97	15	7,7	1,54	
185-240	4,0	1,33	5	4,5	1,22	16	4,7	0,94	
160-240	5,9	1,97	6	6,0	1,62	17	7,0	1,40	
Суммарные водо- растворимые двухатомные фенолы	3,2	1,07	8	4,0	1,08	-	-	-	
2,5-диметил-резорцин (60,8%)	7,4	2,47	9	4,9	1,32	20	4,9	0,98	
Резорцин	3,0	1	10	3,7	1	21	5,0	1	
5-метилрезорцин	8,6	2,87	11	9,2	2,49	22	11,0	2,2	

Содержание гидроксильных групп определяли методом ацетилирования, среднюю молекулярную массу эбуллиоскопически в ацетоне. Количественный состав определяли газохроматографическим разделением предварительно изготовленных метиловых эфиров смесей алкилрезорцинов.

Из данных анализа выясняется, что происходит концентрирование различных алкилрезорцинов в определенные фракции. Так содержание 5-метилрезорцина варьируется в пределах от 3,2 до 71,6 %, резорцин и 2,5-диметилрезорцин концентрируются во фракцию 160-170 °С, 5-этилрезорцин и 4,5-диметилрезорцин во фракцию 178-185 °С, фракция 185-240 °С состоит в основном из неизвестных фенольных соединений.

В табл. 2 приведены физико-химические свойства клеевых смол, синтезированных из различных смесей алкилрезорцинов и для сравнения из резорцина и 5-метилрезорцина. Содержание перегоняемых с водяным паром бромлирующих соединений в пересчете на фенол определяли в дистилляте раствором бромид-бромата с последующим йодометрическим титрованием непрореагировавшего брома. Вязкость смол определяли ротационным вискозиметром "Rheotest", жизнеспособность оценивали по времени гелеобразования (100 вес. частей смолы + 12 вес. частей отвердителя).

Для характеризования реакционной способности исходных резорцинов и синтезированных на их основе с формальдегидом смол определяли повышение температуры для следующих реакционных смесей (табл. 3) [7]:

1) 3,0 г фенола + 4,5 г раствора катализатора (1 г гидроокиси натрия + 100 мл 70 %-ного этилового спирта) + 0,7 молей 37 %-ного формалина на 1 моль фенольного компонента;

2) 8,0 г смолы + 0,7 молей (ДФК-1АМ) или 0,6 молей (ДФК-1А) 37 %-ного формалина на 1 моль фенольного компонента.

Из приведенных данных (табл. 2 и 3) видно, что реакционная способность различных смесей алкилрезорцинов в основном зависит от содержания высокореактивных 5-алкилрезорцинов. Концентрат 2,5-диметилрезорцина показывает высокую

Прочность клевого соединения на сдвиг клея ДФК-14, МПа

№ смолы (табл. 2)	Фракция алкил-резорцинов, ОС или наименован-ные фенола	Прочность на сдвиг, МПа, после выдержки образцов				кипячение в воде 6 часов	выдержка в воде 48 часов
		при 20 °С		при 20 °С 24 часа + при 60 °С 24 часа			
		24 часа	средний результат для образцов с выдержкой 7 суток, 28 суток, 3 мес. и 1 год	са	са		
1	I60-I70	7,7	11,6	10,5	9,9	10,4	
2	I70-I76	12,2	12,1	12,3	11,8	11,8	
3	I76-I78	12,6	12,4	13,0	11,6	11,3	
4	I78-I85	11,6	12,4	12,3	9,7	11,7	
5	I85-240	7,6	5,9	11,8	9,3	8,6	
6	I60-240	12,1	12,1	12,0	9,8	10,5	
7	"Алкирез" I70-I85	12,3	13,2	13,3	7,6	8,8	
8	Суммарные водо-растворимые двухагомыные фенолы	7,9	10,8	11,4	10,3	10,6	
9	2,5-диметилре-зорцин (60,8%)	5,9	5,2	8,3	7,4	8,4	
10	Резорцин	10,1	12,3	12,2	9,1	10,3	
11	5-метилрезорцин	11,7	12,1	13,0	8,7	10,6	

Прочность клеевого соединения на сдвиг клея ДФК-1АМ, МПа

№ смолы (табл. 2)	Фракция алкид- резорцинов, ОС или наименова- ние фенола	Прочность на сдвиг, МПа, после выдержки образцов				кипячение в воде 6 часов	выдержка в воде 48 часов
		при 20 °С		при 20 °С 24 часа + при 60 °С 24 часа	при 20 °С 24 часа + при 60 °С 24 часа		
		24 часа	средний результат для образцов с выдержкой 7 суток, 28 суток, 3 мес. и 1 год				
12	I60-I70	10,7	9,0	12,3	11,3	11,8	
13	I70-I76	12,0	13,2	12,9	11,6	9,8	
14	I76-I78	11,1	12,1	13,4	10,2	10,9	
15	I78-I85	10,3	11,8	12,6	10,1	11,2	
16	I85-240	5,7	3,2	5,9	6,9	1,9	
17	I60-240	10,9	12,9	11,9	10,2	7,5	
18	"Алкирез" I70-I85	12,3	13,0	13,3	10,5	9,9	
19	Суммарные водо- растворимые двухатомные фенолы	7,0	9,4	10,5	7,9	8,9	
20	Резорцин	11,8	13,3	10,4	13,1	12,7	
21	5-метилрезорцин	14,4	12,0	14,9	13,8	9,7	

реакционную способность по отношению к формальдегиду (табл. 3), но время гелеобразования таких смол повышается ввиду отсутствия возможности образования трехмерной структуры (табл. 2).

Содержание свободного фенола определяется степенью его связывания на этапе синтеза фенолформальдегидных олигомеров и поэтому имеет постоянную величину (3,4-4,5 %) независимо от применяемого резорцинового сырья. В случае суммарных водорастворимых фенолов увеличение его содержания обусловлено наличием в сырье одноатомных перегоняемых с водяным паром фенолов.

В таблицах 4 и 5 приведены результаты определения прочности клеевого соединения на сдвиг как средние для 5 образцов (7х5х1,5 см) из дуба площадью склеивания 5х5 см после выдержки при различных режимах.

Из приведенных данных явствует, что применение алкилрезорцинового сырья с более широкими пределами кипения приводит к ухудшению физико-механических свойств клеев. При этом качество сырья меньше влияет на свойства клея ДФК-14. Это связано с различиями в структурировании алкилрезорцинформальдегидных и алкилрезорцинолформальдегидных олигомеров. Практически равноценными свойствами обладают клеи на основе синтетических резорцинов и 5-метилрезорцина, "Алкилреза" и трех средних фракций разделения. Присутствие низкокипящей (160-170 °С) и высококипящей (185-240 °С) фракций приводит к замедлению отверждения или ухудшению физико-механических свойств. Определяющим при этом является полнота структурирования, которое объясняется различным содержанием трехфункциональных резорцинов в смесях алкилрезорцинов (табл. 1). Это явно отражается в свойствах клеев из концентрата 2,5-диметилрезорцина, в котором заниженная функциональность препятствует образованию пространственной структуры. Логичным является и меньшее влияние функциональности на структурирование алкилрезорцинолформальдегидных олигомеров.

В ы в о д ы

1. Приведены результаты определения физико-химических и механических свойств алкилрезорциновых клеев ДФК-1АМ и ДФК-14 в зависимости от фракционного состава алкилрезорцинового сырья.

2. Установлена прямая зависимость между реакционной способностью и содержанием 5-алкилрезорцинов в различных смесях алкилрезорцинов.

3. Показаны равноценные физико-механические свойства клеев на основе синтетических резорцина, 5-метилрезорцина и узкой фракции смеси алкилрезорцинов ("Алкиреза").

4. Расширение фракционного состава смеси алкилрезорцинов приводит к ухудшению физико-механических свойств изученных клеев.

5. Выведена определяющая роль функциональности смеси алкилрезорцинов на полноту структурирования, и, следовательно, на физико-механические свойства клеев ДФК-1АМ и ДФК-14.

Л и т е р а т у р а

1. В о o t h, С.С. - Adhesives Age, 1979, 2, p.31-37.

2. М o u l t, R.H. Wood Technology: Chemical Aspects. - ACS Symposium Series. 1977, N 43, p. 283-293.

3. В r a s s e l l, Т.Е. - Adhesives Age, 1976, 12, p. 57-59.

4. К r e i b i c h, R.E. - Adhesives Age, 1974, 1, p. 26-33.

5. С h o w, S., С a s t e r, R.W. - Forest Product Journal, 1978, 28, 6, p. 38-43.

6. К р и с т ь я н с о н П.Г., К и й с л е р К.Р., С т а р к о п ф Ю.А., К ё э з е л ь А.Ф. - Деревообрабатывающая промышленность. 1980, 7, 5, с. 264-265.

7. С и й м е р Э.Х., К и й с л е р К.Р., С и й м е р К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, 1967, с. 19-27.

A. Köösel, M. Evert

Influence of the Fraction Composition on the
Properties of Alkylresorcinol-Formaldehyde
Adhesives

Summary

The physico-chemical and mechanical properties of alkylresorcinolic adhesive DFK-1AM and alkylresorcinol-phenolic adhesive DFK-14 are determined. The similarity of physico-mechanical properties of adhesives from synthetic resorcinol or 5-methylresorcinol, or from the narrow fraction of the oil shale alkylresorcinols is shown. The properties of adhesives under study are dependent on the content of 5-alkylresorcinols in the mixture of oil shale alkylresorcinols and on their average functionality.

УДК 668.395.6+691.11:620.17

Ю.А. Старкопф, К.Р. Кийслер

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ СКЛЕИВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Определяющим свойством клеевого соединения является его прочность. В данном сообщении рассматриваются некоторые вопросы о прочности склеивания древесины, возникшие при разработке и применении алкилрезорциновых клеев ДФК.

При разработке новых видов клеев, а также при контроле качества промышленной продукции, используют обычно данные испытаний малых образцов. В условиях эксперимента трудно достичь напряженного состояния чистого сдвига и поэтому полученные значения прочности во многом зависят от применяемой методики испытания. В настоящее время в различных странах (СССР, США, ФРГ, Англия, Япония) существуют значительно различающиеся между собой методики определения прочности склеивания, что затрудняет сравнение литературных данных. Для сравнения и выбора наилучшей методики была проведена серия опытов по пяти принципиально различающимся схемам испытания (табл. I). Из выбранных схем III отвечает стандарту СССР [1], II стандартам Японии и США [2], а IV стандартам ФРГ и Англии [3]. Схема V не отвечает стандарту ни одной страны, но в литературе часто встречаются данные, полученные по этому методу [4, 5]. Схемы II и III имеют общий недостаток — передача усилий от прибора на образец происходит в зоне максимальных сдвигающих напряжений. Сложение напряжений смятия ведет к более быстрому разрушению, чем при наличии только касательных напряжений. Этот недостаток устранен при испытании по схеме I, предложенной нами [6]. При этом методе нагрузка передается через торцы образца, возникшие напряжения смятия перераспределяются и особо не влияют на напряженное состояние клеевого шва. Для исследования последнего успешно применяется метод фотоуп-

Т а б л и ц а I

Характеристики разных методов определения прочности склеивания
древесины (дуб) при сдвиге

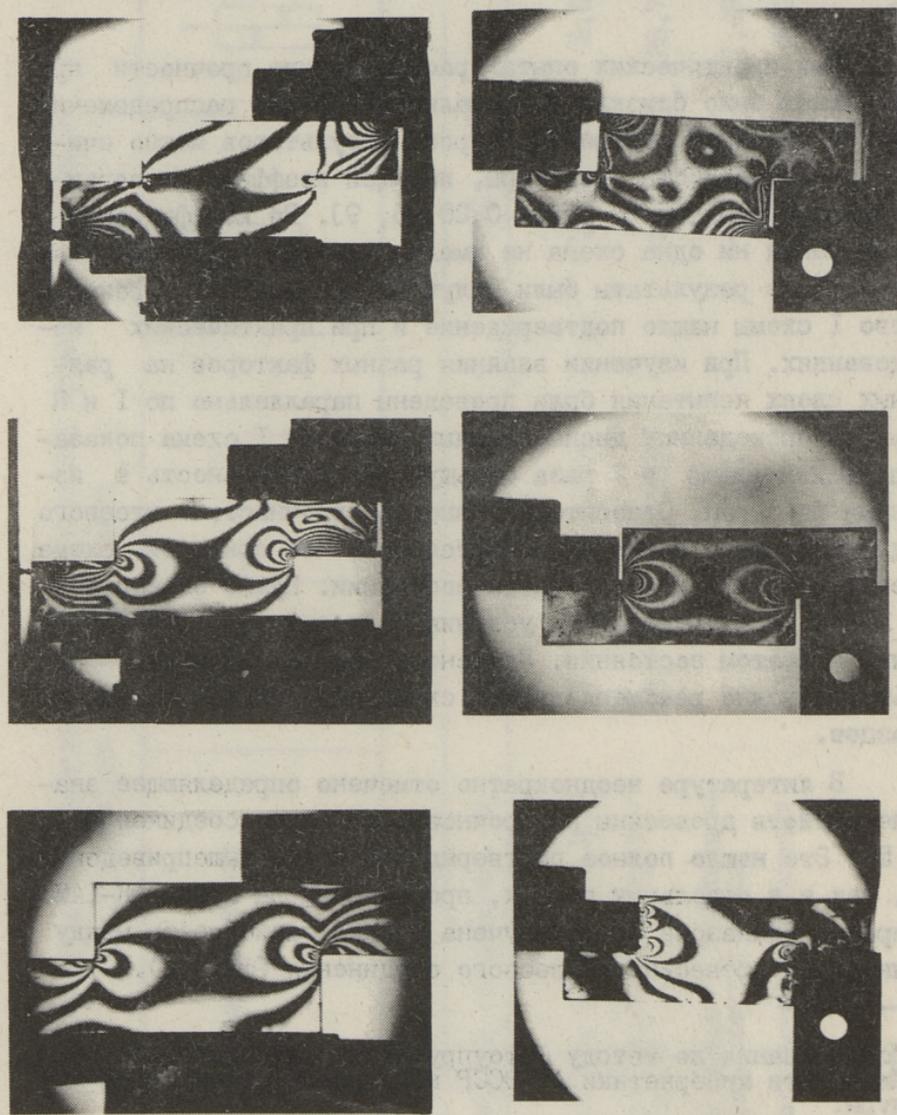
Схема испытания	I	II	III	IV	V
Номер схемы	I	II	III	IV	V
Площадь склеивания, см	5x5	5x5	2x3	2x2	2x(5x5)
Средняя прочность, МПа	12,8	10,6	11,2	8,6	10,7
Коэффициент варьирования, %	18,7	20,5	22,3	28,7	28,0
Коэффициент перехода на предложенный метод	I	I,21	I,14	I,49	I,20
Количество определений	500	500	500	200	200

ругости [7,8], который в настоящей работе был использован для исследования образцов, испытываемых по схеме I и П^х). Влияние напряжений смятия на прочность зависит в значительной мере от точности изготовления образца. Учитывая это обстоятельство, эксперименты были проведены по трем вариантам наложения нагрузки, которые соответствовали возможным крайним случаям при практическом испытании (нагрузка наложена равномерно по всей площади торца, по возможности ближе или дальше от клеевого шва). На фиг. 1 видно, что схема I обеспечивает более равномерное распределение нагрузки, чем схема П.

При практических опытах распределение прочности при всех схемах было близким к нормальному закону распределения. Основной причиной большого разброса результатов можно считать неоднородность древесины, имеющей коэффициент варьирования при скальвании около 0,20 [5, 9]. По коэффициенту варьирования ни одна схема не имела заметного преимущества, но наилучшие результаты были получены при схеме I. Преимущество I схемы нашло подтверждение и при практических исследованиях. При изучении влияния разных факторов на различных клеях испытания были проведены параллельно по I и П схеме. В проведенных дисперсионных анализах I схема показала приблизительно в 2 раза большую чувствительность к изученным факторам. Относительно высокая прочность клеевого соединения при I схеме объясняется тем, что при этой схеме клеевой шов находится в сжатом состоянии. Нужно отметить, что и при эксплуатационных условиях клеевой шов работает обычно в сжатом состоянии. На основе всех полученных результатов можно рекомендовать I схему для испытания малых образцов.

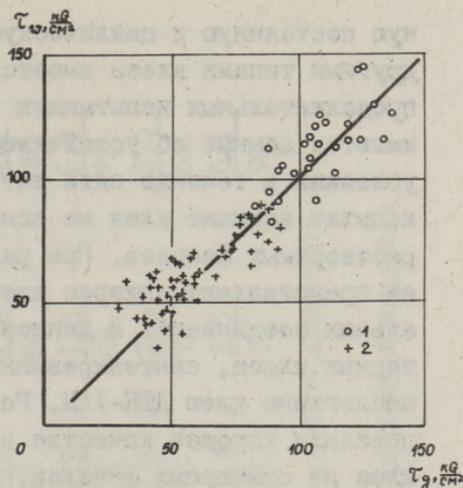
В литературе неоднократно отмечено определяющее значение свойств древесины на прочность клеевого соединения [4, 5]. Это нашло полное подтверждение как в вышеприведенных, так и в отдельных опытах, проведенных на клее ДФК-ІАМ. В широком диапазоне была получена тесная зависимость между прочностями древесины и клеевого соединения (фиг. 2).

х) Исследования по методу фотоупругости были проведены в Институте кибернетики АН ЭССР под руководством С. Иднурм.

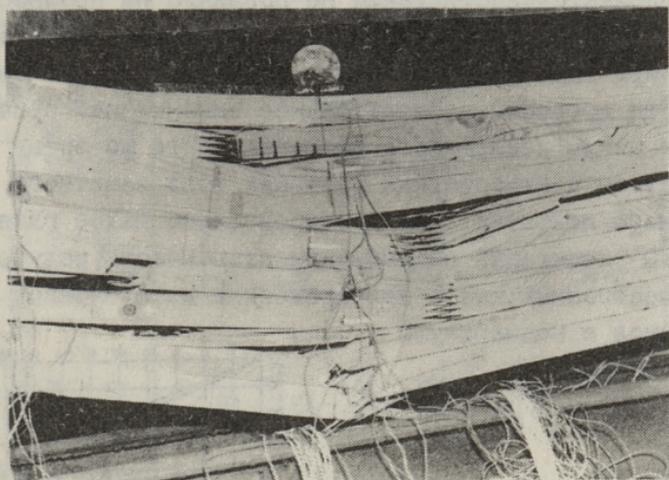


фиг. 1. Напряженное соогоние обраэца или испьгании на одвиг по I схеме (1,2,3) и по II схеме (4,5,6). Натугка наложена равномерно по всей площади горца (1,4), по возможности ближе (2,5) и по возможности дальше (3,6) от клевого шва.

Определяющая роль свойств древесины на прочность подтвердилась также при испытании крупногабаритных балок заводского изготовления (Пылваской МСО). Разрушение балок началось со средней части пролета в ослабленном месте нижних досок (сучки), протекало вертикально на $2/3-3/4$ сечения балки и закончилось продольным скалыванием до опоры 3-4-й доски сверху. Разрушение происходило по древесине,



Фиг. 2. Прочности древесины (τ_w) в зависимости от клеявого соединения (τ_g): 1 - ясень, 2 - сосна



Фиг. 3. Картина разрушения клеевой балки.

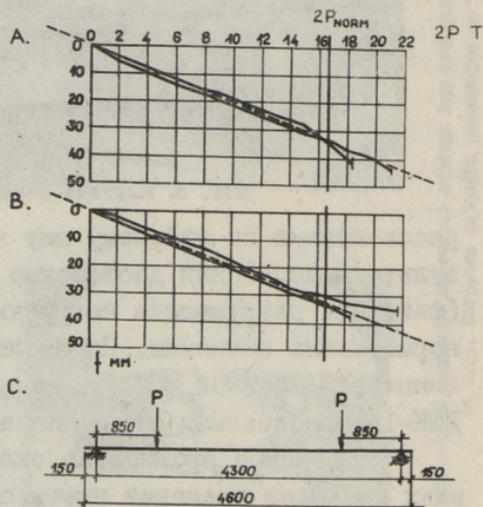
расслаивания по клеевому шву не наблюдалось (фиг. 3). Результаты испытаний достаточно хорошо совпали с расчетными (фиг. 4), разрушающие нагрузки при всех случаях превышали нормативные значения. Опыты подтвердили соответствие клеенных в Пылваской МСО конструкций на клеях ДФК-1АМ и ДФК-14 требованиям строительных норм.

Наряду с прочностью склеивания при нормальных условиях решающее значение имеет стойкость клевого соединения к старению во время продолжительной эксплуатации. Обычно условия эксплуатации имитируются различными режимами ускоренного старения, а также проводятся испытания на длитель-

ную постоянную и циклическую усталость [4]. По сравнению с другими типами клеев имеется относительно мало данных о продолжительных испытаниях клеев ДФК. В настоящее время имеются данные об устойчивости клея ДФК-ІАМ в атмосферных условиях в течение пяти лет (табл. 2). Одновременно был испытан вариант клея на основе сланцевых суммарных водорастворимых фенолов. При разработке алкилрезорциновых клеев представляют интерес клеи, синтезированные из индивидуальных соединений. В данной работе был испытан ряд лабораторных клеев, синтезированных из индивидуальных соединений аналогично клею ДФК-ІАМ. Результаты испытаний (табл. 2) показали хорошее качество всех исследованных клеев, кроме клея из суммарных фенолов. В комнатных условиях и при +60 °С не наблюдалось заметных изменений прочности в течение всего периода испытаний. Кипячение в воде определенной продолжительности также не повлияло на прочность. Длительная выдержка в холодной воде несколько снизила прочность, при этом основной причиной можно считать снижение прочности древесины. Значительное влияние на прочность оказали циклы ускоренного старения, в то же время выдержка образцов в атмосферных условиях (без защитного лакокрасочного покрытия) имела относительно малое влияние. Результаты испытаний подтвердили возможность получения высококачественных клеев для древесины из сланцевых алкилрезорцинов и подчеркнули важность сырья.

Экспериментальная часть

І. Определение прочности склеивания на малых образцах. Испытания были проведены на дубе. Образцы для испытания по І, ІІ и У методам были склеены без давления из заготовок соответствующих размеров. Заготовки для ІІІ и ІV методов испытания склеивали, используя запрессов-



Фиг. 4. Прогиб в середине балки в зависимости от нагрузки:
 А - балки склеены клеем ДФК-14;
 В - балки склеены клеем ДФК-ІАМ;
 С - схема испытания.

Прочность клеевого соединения основных образцов при разных режимах

Клей	Прочность клеевого соединения х), МПа/%				После 5-летней выдержки при атмосферных условиях		
	при ком-натных условиях, хх)		после I года выдержки в воде	после циклов ускоренного старения			
	при +60 °С хх)	после кипячения хх)		10		50	100
ДОК-1АМ (промышленная партия)	$\frac{6,9}{72}$	$\frac{6,7}{88}$	$\frac{5,4}{86}$	$\frac{6,2}{94}$	$\frac{4,8}{58}$	$\frac{2,9}{66}$	$\frac{7,1}{72}$
ДОК-1АМ из суммарных сланцевых водорастворимых фенолов	$\frac{6,0}{17}$	$\frac{5,2}{45}$	$\frac{4,5}{40}$	$\frac{4,9}{70}$	$\frac{1,9}{80}$	$\frac{0,6}{22}$	$\frac{3,5}{2}$
Клей из орцина	$\frac{6,6}{70}$	$\frac{6,0}{66}$	$\frac{6,2}{48}$	$\frac{6,1}{44}$	$\frac{3,1}{50}$	$\frac{1,9}{86}$	$\frac{6,5}{48}$
Клей из резорцина	$\frac{6,9}{74}$	$\frac{6,3}{68}$	$\frac{5,0}{60}$	$\frac{5,4}{80}$	$\frac{2,9}{78}$	$\frac{1,3}{65}$	$\frac{6,4}{72}$
Клей из смеси орцина и резорцина	$\frac{6,8}{75}$	$\frac{6,9}{88}$	$\frac{5,7}{52}$	$\frac{5,1}{58}$	$\frac{2,3}{76}$	$\frac{2,6}{72}$	$\frac{5,0}{64}$
Смесь клеев из орцина и резорцина	$\frac{7,3}{74}$	$\frac{6,4}{68}$	$\frac{6,4}{46}$	$\frac{6,7}{56}$	$\frac{3,4}{72}$	$\frac{2,5}{94}$	$\frac{6,1}{90}$

х) в числителе - средняя прочность, в знаменателе - средний % разрушения по древесине (на основе 5 повторных определений)

хх) средние значения для всех испытанных при данном режиме образцов различной выдержки

ку струбцинами, а образцы выпиливали после отверждения клея. Опыты были проведены разными клеями (ДФК-14, ФР-12, М-19-62). Режим отверждения был одинаков для всех клеев (24 ч. при комнатных условиях и 24 ч. при +60 °С). В табл. I приведены средние значения для всех клеев.

2. Определение прочности склеивания в зависимости от прочности древесины. Образцы выпиливали из цельной древесины и испытывали на прочность по II методу. Затем сломанные образцы склеивали клеем ДФК-1АМ и испытывали снова по II методу.

3. Определение несущей способности деревянных балок. Для испытаний использовали клеенные на клеях ДФК-1АМ и ДФК-14 балки Д-3 серии 1860-6 с размерами 4600 х х 320 х 140 мм. Испытания провели в соответствии с [10]. В ходе эксперимента определили прогибы в середине балки, а также деформации в различных сечениях с помощью проволочных тензодатчиков. При выбранной схеме (фиг. 4) испытания проверяется соответствие балки строительным нормам одновременно по сдвигающим и изгибающим напряжениям. Нормативная разрушающая нагрузка для данной балки 16,7 т.

4. Исследование старения клеевого соединения. В опытах использовали промышленную партию ДФК-1АМ, изготовленную на сланцехимическом заводе "Кивийлы". Там же, на опытной установке, был изготовлен ДФК-1АМ из суммарных водорастворимых фенолов. Для сравнения синтезировали лабораторные клеи из орцина, резорцина и из смеси орцина и резорцина, а также готовили механическую смесь клеев из орцина и резорцина.

Испытания на прочность провели по II методу после выдержки:

- а) при комнатных условиях 1, 7, 14, 28 дней, 3, 6, 12 месяцев, 6 лет;
- б) при +60 °С в возрасте 14, 28 дней, 3, 6, 12 месяцев;
- в) при кипячении в воде 3, 6 часов;
- г) в холодной воде 48 часов, 1, 6, 12 месяцев;
- д) в циклах ускоренного старения - 10, 50, 100 циклов, один цикл (вымачивание в воде - 18 ч., замораживание

(при -20°C) - 6 ч., сушка (при $+60^{\circ}\text{C}$) - 18 ч., вымачивание - 6 ч., замораживание - 18 ч., сушка - 6 ч.);

е) при атмосферных условиях 6 месяцев, 5 лет.

Образцы подвергали разным режимам после начального отверждения при комнатных условиях в течение 7 дней, а испытывали в сухом состоянии.

В ы в о д ы

1. Приводятся результаты исследования прочности склеивания древесины алкилрезорциновыми клеями ДФК при разных видах испытания.

2. Сравнены различные методы испытания прочности клевого соединения. Выведены коэффициенты перехода между разными методами. Показано преимущество предложенного метода.

3. Методом фотоупругости показано влияние смятия на напряженное состояние клевого шва.

4. Выведена зависимость между прочностью клевого соединения и древесины.

5. Установлено соответствие склеенных на клеях ДФК-1АМ и ДФК-14 балок заводского изготовления строительным нормам.

6. Выведено влияние различных режимов старения на прочность клевого соединения. Показана равноценность клеев из синтетического резорцина и орцина с клеями из узкой фракции сланцевых алкилрезорцинов.

Л и т е р а т у р а

1. ГОСТ 15613-70. Древесина клееная. Метод испытания клевого соединения на скалывание вдоль волокон.

2. ASTM 0905-49. Strength properties of adhesives in shear by compression loading.

3. BS 1204:Part 1:1979. Synthetic resin adhesives (phenolic and aminoplastic) for wood.

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

5. Хрулев В.М. Прочность клеевых соединений. М., Стройиздат, 1973.

6. Старкопф Ю.-А.А. О методике испытания клеевого соединения древесины. -Респ. науч. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе". Таллин, 1977, с. 73-75.

7. Скорый И.А., Кузьменко В.А., Семиин М.И. Фотоупругое исследование напряжений в клеевых соединениях. - Труды УП Всесоюзной конференции по поляризационно-оптическому методу исследования напряжений. П часть. Таллин, 1971, с. 174-178.

8. Александров А.Я., Ахметзянов М.Х., Жилкин В.А., Ракин А.С. Исследование анизотропных задач методом фотоупругих покрытий. - Труды УП Всесоюзной конференции по поляризационно-оптическому методу исследования напряжений. П часть. Таллин, 1971, с. 137-148.

9. СНиП II-25-79. Деревянные конструкции. Нормы проектирования.

10. Рекомендации по испытанию деревянных конструкций. М., Стройиздат, 1976.

J. Starkopf, K. Kiisler

Study of Adhesive Strength of Glued Wood

Summary

The adhesive strength of glued wood bonded with alkyl-resorcinol-based DFK adhesives has been studied using various testing methods. Various methods to determine the shear strength have been evaluated by the photoelasticity method as well as by practical testing. A correlation between the adhesive joint shear strength and wood strength is given. Influence of different ageing regimes on the adhesive joint strength is shown. There is no difference in performance of the adhesives prepared from synthetic resorcinol or 5-methylresorcinol and those from a narrow fraction of the oil-shale alkylresorcinols.

М.А. Рийстоп, Т.К. Каас

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение I

Проблемы износа и затупления инструмента при
резании древесных композиционных материалов
Обзор

В связи с комплексным использованием древесных ресурсов в народном хозяйстве актуальным является вопрос улучшения физико-механических показателей и биостойкости лиственных пород, которые пока считают малоценными. Для улучшения свойств древесины применяют модификацию пропиточными составами, например, смолой ДФК-12. Такая модифицированная древесина (МД) успешно заменяет в лыжной промышленности твердолиственную породу - гиккори [1]. Расширение сферы использования МД в разных отраслях народного хозяйства связано с необходимостью механической обработки этого нового материала. При этом вопросы износа и затупления режущего инструмента имеют первостепенную важность.

В литературе имеются данные о резании МД и древесностружечных плит (ДСП). ДСП имеет относительно постоянный состав и свойства, цельная МД отличается высокой неоднородностью, что связано, с одной стороны, со свойствами исходной древесины, и, с другой стороны, с технологией получения ее. Несмотря на это, имеются и некоторые общие изменения свойств по сравнению с натуральной древесиной, а именно:

- 1) повышенная плотность;
- 2) увеличенная прочность клеточных стенок;
- 3) содержание частиц отвержденного пропиточного состава или связующего, которые имеют повышенные абразивные свойства и, кроме того, под влиянием высокой температуры в зоне резания может произойти их химическая деструкция.

Следовательно, при резании древесных композиционных материалов ожидается увеличение сил резания и скорости износа. Это подтверждено и результатами опытов.

В начале прирабочной фазы скорость износа зависит в основном от качества подготовки инструмента и не зависит от разрезаемого материала. Разрушение лезвия происходит вследствие дефектов подготовки [2, 3]. Уже после прохождения первых метров пути резания появляется и зависимость от разрезаемого материала: при резании МД скорость износа выше [2, 3]. Причиной этого можно считать повышенную нормальную силу резания.

Скорость износа выше и в монотонной фазе износа (МД и ДСП по сравнению с натуральной древесиной). Причинами этого считают более интенсивные абразивный, тепловой и окислительный износы. Износ в монотонной фазе связан в основном с касательной силой резания, т.е. с силой трения. По теории трения это граничное трение. Также имеются данные о наличии водородного износа [5] и каталитических свойствах продуктов химического разрушения связующего [6].

По Н.А. Кражеву [7] наблюдаются следующие характерные случаи износа фрезерного инструмента:

1) изнашиваются одновременно задняя и передняя поверхности резца, износ по задней грани выражен в большей степени;

2) изнашивается преимущественно задняя поверхность.

Первый случай типичен для обработки натуральной древесины, второй для древесных композиционных материалов. Более интенсивный износ по задней грани связан с кинематикой встречного фрезерования, поскольку задняя поверхность имеет дополнительное скольжение по обрабатываемому материалу. Но и дисковое пиление имеет циклоидальную траекторию резания. При дисковом пилении ДСП критерием износа является ширина фаски по задней грани [8]. А.П. Клубков и др. сообщают, что уже на первых метрах пути резца в МД наблюдается фаска по задней грани [9].

До настоящего времени не имеется данных об исследовании прирабочной фазы износа при резании ДСП и о влиянии качества заточки на скорость износа в этой фазе. Мало из-

учена и монотонная фаза износа, особенно физическая сущность его. Очевидно, при этом можно опереться на современную теорию трения и износа.

Не изучен и износ при резании облицованных древесных плит. Облицовочный слой имеет с точки зрения износа совершенно разные свойства по сравнению с материалом основания.

В ы в о д ы

1. Износ и затупление резца при резании древесных композиционных материалов более интенсивнее, чем при резании натуральной древесины. В начале приработочной фазы износа происходит разрушение лезвия от дефектов подготовки инструмента, далее основной причиной износа является трение по задней грани.

2. Параметром износа желательно выбирать ширину фаски износа на задней грани. Если исследуют влияние качества подготовки инструмента на износ и затупление, то надо выбирать и величину износа по биссектрисе угла заострения.

3. Все вышеуказанные параметры затупления характеризуют поперечный профиль резца. При резании облицованных плит следует исследовать и продольный профиль зоны лезвия, общепринятого параметра для этого пока не имеется.

Л и т е р а т у р а

1. А а р н а А.Я. и др. Респ. научная конф. "Фенол-формальдегидные смолы и клеи на их основе". Таллин, 1974, с. 58-60.

2. Г р у б е А.Э., С л е н ь г и с М.-Э.А., С о б о л е в Г.В. - Деревооб. пром., 1975, № 2, с. 17-18.

3. С о б о л е в Г.В., С л е н ь г и с М.-Э.А. Исследование процесса приработочного износа дереворежущих инструментов. Рига, ЛатНИИНТИ, 1978, с. 25.

4. Г о р о н о к Б.М., Материалы 3-й научно-техн. конф. молодых ученых и специалистов, аспирантов и соискателей лесоп. и деревообр. пром-ти. Архангельск, 1978, с. 234-237.

5. Памфилов Е.А., Петренко Н.М. Материалы 3-й научно-техн. конф. молодых ученых и специалистов, аспирантов и соискателей лесоп. и деревообр. пром-ти Архангельск, 1978, с. 258-260.

6. Бершадский А.Л., Цветкова Н.И. Резание древесины. Минск, Высшая школа, 1975, с. 304.

7. Кряжев Н.А., Фрезерование древесины. М., Лесная пром., 1979, с. 200.

8. Цуканов Ю.А., Амалицкий В.В., Обработка резанием древесностружечных плит. М., Лесная пром., 1966, с. 138.

9. Клубков А.П., Истущкин В.Ф., Лованов В.Л. Материалы всесоюзной научно-техн. конф. Гродно, 17-19 окт. 1979 г. Минск, Полымя, 1979, с. 160-163.

10. Тухерм Х.А. Материалы всесоюзной научно-технич. конф. Гродно 17-19 окт. 1979 г. Минск, Полымя, 1979, с. 226-228.

11. Тихомирова Г.А. Изв. вузов. Лес. ж., 1977, № 2, с. 99-103.

12. Тихомирова Г.А. Науч. тр. Моск. лесотехн. ин-т, 1977, № 96, с. 43-47.

13. Тихомирова Г.А., Берзиньш Г.В. Материалы всесоюзной научно-техн. конф. Гродно, 17-19 окт. 1979 г. Минск, Полымя, 1979, с. 223-226.

14. Потап А.А. Изв. вузов. Лес. ж., 1980, № 2, с. 59-63.

Chemical Heat Modifying of Wood I

Knife Wear and Bluntness Problems

Summary

Modified wood and particleboards have better mechanical properties than natural wood. It causes the rising of the force of cut and the speed of wear. Materials studied contain hardened resin that is harder than natural wood. Consequently the speed of abrasive wear is rised. The resin decomposes partially in the high temperature of the zone of lip, therefore the speed of corrosive wear is higher.

Cross profile of the worn-out knife is different in the comparison with that in the case of natural wood cutting. In both phases of wear the knife wears mostly from the back. Suggestion is made to evaluate the wear through measuring the width of the worn-out surface on the back of the knife.

Т.К. Капс, М.А. Рийстоп, Р.Э. Яэтма

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение II

Влияние хлористого хрома на скорость отверждения смолы ДФК-16 в древесине

Возможности термохимического модифицирования древесины резольными фенолформальдегидными смолами (ФФС) ограничены необходимой температурой термообработки (не ниже 140 °С) [1]. Это обстоятельство является важным, например, в технологическом процессе изготовления лыжного канта [2], так как физико-механические характеристики листовых пород древесины резко ухудшаются при температуре ≥ 120 °С. Длительное нагревание пропитанной древесины при температуре 110–120 °С приводит к значительным энергозатратам.

Среди многочисленных предложений в области улучшения свойств ФФС серьезного внимания заслуживают сообщения о применении в качестве модификаторов комплексных соединений (КС) на базе хлористого хрома [3–5]. Полагая, что присутствие КС при термообработке ФФС повышает степень поликонденсации, в настоящей работе изучалось влияние CrCl_3 на термоотверждение смолы ДФК-16 [6] в березовой древесине.

Экспериментальная часть. В состав смолы ДФК-16 (30 % сухого вещества) добавили разные количества CrCl_3 (см. табл. I). Термохимическое модифицирование березовой древесины провели на лабораторной установке при следующих параметрах:

- вакуумирование при остаточном давлении 100 мм рт.ст. в течение 30 мин.;
- обработка образцов пропиточным составом при избыточном давлении 0,3 МПа в течение 60 мин.;

- сушка образцов при температуре 40-45 °С;
- термобработка в термокамере при температуре 120 °С (время - см. табл.).

Т а б л и ц а I

Влияние хлористого хрома на физико-механические свойства модифицированной смолой ДФК-16 древесины^X

Время тер- мобработ- ки, мин.	Количество CrCl ₃ в смоле ДФК-16, %					
	0	0,33	0,5	0,66	0,75	1,0
Статический изгиб, МПа						
30	137,0	161,8	159,8	154,1	135,4	126,2
60	140,5	158,6	150,2	136,9	131,0	124,7
120	139,0	146,0	143,3	130,4	132,1	119,6
180	131,8	140,5	138,0	133,3	126,8	111,7
240	127,2	134,3	134,5	129,7	108,2	103,0
Сжатие вдоль волокон, МПа						
30	121,0	108,5	128,7	116,2	91,0	90,2
60	119,4	110,7	121,6	107,9	100,1	96,5
120	118,8	116,0	115,7	104,6	96,8	87,1
180	116,9	116,0	107,4	97,8	90,9	80,6
240	115,2	107,5	101,2	95,5	96,4	82,0

Примечание: степень пропитки древесины 15-20 масс. %.

Образцы из березовой древесины подготовили согласно требованиям ГОСТ-а 16 483.21-71.

Статический изгиб и сжатие вдоль волокон измерялись на машине УМ-5А при скорости деформирования 10 мм/мин. Результаты измерений представлены в таблице.

Обсуждение результатов. На основе полученных результатов можно заключить, что введение в состав пропиточной смеси хлористого хрома в количестве 0,3-0,5 % позволяет достичь необходимой степени поликонденсации смолы ДФК-16 при 120 °С за 30 мин. (вместо 60 мин. без хлористого хрома). Сокращение времени поликонденсации несомненно является важным фактором при экономии энергии и повышении производительности труда в технологическом процессе.

В в о д ы

1. Изучали влияние хлористого хрома на скорость термоотверждения смолы ДФК-16 в ходе термохимической модификации березовой древесины.

2. На основе физико-механических характеристик установлено, что при содержании в составе пропиточной смеси 0,3-0,5 % CrCl_3 можно значительно сократить время термообработки пропитанной древесины.

Л и т е р а т у р а

I. G o t o, Т., K a d i t a, S. - J. Japan Wood Res. Soc., 1956, 2, p. 85.

2. А а р н а А.Я. и др. - Респ. научная конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе". Таллин, 1974, с. 58.

3. Пат. США № 2356161.

4. Пат. США № 3705075.

5. Пат. США № 3802953.

6. Э р д м а н М.Э. и др. - Материалы конф. "Эффективность применения материалов и изделий на основе древесины и полимеров в промышленности". Гомель, 1978, с. 82-84.

T. Kaps,
M. Riistop,
R. Jäetma

Die thermochemische Modifizierung
des Holzes II

Die Wirkung des Chromchlorids auf die Schnelligkeit der Härtung des Harzes DFK-16 im Holz

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung der Chromchlorids auf die Schnelligkeit der Härtung des Harzes DFK-16 bei der thermochemischen Modifizierung des Birkenholzes untersucht.

Auf Grund der entsprechenden physikalisch-mechanischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Zufügung von 0.3 - 0.5 % Chromchlorid dem Harz DFK-16 die Zeit der thermischen Verarbeitung des getränkten Holzes wesentlich zu verkürzen ermöglicht.

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

В наших предыдущих сообщениях показано, что в присутствии ароматического растворителя реакция полимеризации дивинилацетилена в основном ограничивается образованием промежуточных ди- и тримерных производных, которые по данным ЯМР ^1H и ИК-спектров имеют ароматическую структуру с ненасыщенными боковыми цепями [1]. Общей закономерностью реакции следует считать циклизацию по Дильсу-Альдеру, по которой ацетилены могут реагировать как диенофилы [2]. Дальнейшее структурирование олигомеров происходит по мере сшивания ненасыщенных боковых цепей с образованием полимера с конденсированной ароматической структурой [3].

Содержание в макромолекуле ароматических структур повышает жесткость цепей и увеличивает межмолекулярное взаимодействие π -электронных оболочек макромолекул. Такие полимеры обладают высокой стойкостью к термо- и термоокислительной деструкции.

Исходя из вышеизложенного, представляет интерес изучение термической устойчивости полимеров дивинилацетилена.

Экспериментальная часть. Для получения дивинилацетиленовых полимеров проводили реакцию полимеризации 10 %-ного раствора дивинилацетилена в смеси ксилола и толуола в атмосфере азота в запаянных ампулах в течение 16 часов при 120 °С. Растворы олигомеров концентрировали отгонкой растворителя в вакууме до получения 50 %-ного раствора. Дальнейшее структурирование дивинилацетиленовых олигомеров проводили в термостате при 40 °С с последующей выдержкой при 170 °С до постоянного веса (полимер I).

Дополнительно исследовался полимер, полученный в вышеприведенных условиях полимеризацией дивинилацетилена, со-

держашего по газохроматографическому анализу 8 % бензола, 2 % толуола и 8 % высших гомологов бензола, в течение 2 часов (полимер 2).

Термическая устойчивость полимеров определялась дериватографически на Q-дериватографе MOM при режиме: $T_{\text{max}} 1000^{\circ}\text{C}$, нагрев полимера со скоростью $10^{\circ}/\text{мин}$.

Количественная оценка термограмм проводилась по кривым термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА).

Кинетический ход разложения и состав продуктов термодеструкции определялся пиролитической газовой хроматографией [4]. Условия хроматографического анализа были следующими: колонка длиной 1 м и диаметром 2 мм была наполнена жидкой фазой "Апиезон L" (7 %) на твердом носителе "Инертон Аw" с размером зерен 0,12-0,16 мм. Кроме медленного нагрева образца использовали кратковременный нагрев в течение 1-10 с при высоких температурах ($500-1000^{\circ}\text{C}$). Последующий анализ летучих продуктов проводился на хроматографе "Перкин-Эльмер".

Обработку данных пиролитической газовой хроматографии проводили по уравнению Аррениуса при условии, что в режиме нагревания полимера по линейной температурной программе площадь пика выделяющегося продукта деструкции пропорциональна скорости его выделения. Применялись следующие обозначения: α - доля выделяющегося газа; T - температура, $^{\circ}\text{K}$; b - скорость нагревания, $^{\circ}/\text{мин}$; A - частотный фактор, мин^{-1} ; R - газовая постоянная; E - энергия активации, $\text{кДж}/\text{моль}$; n - порядок реакции.

При этом

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{b} e^{-\frac{E}{RT}(1-\alpha)^n}$$

На фигуре 1 представлены дериватограммы исследованных полимеров дивинилацетилена. Превращения в полимерах проявляются на кривых ДТА пиками последовательных экзотермических процессов. Ход кривых ДТА для всех образцов аналогичен.

Сопоставление кривых ДТА и ДТГ показывает, что в пределе температур $150-180^{\circ}\text{C}$ положение экзотермического пика на кривой ДТА не отражается соответствующим пиком

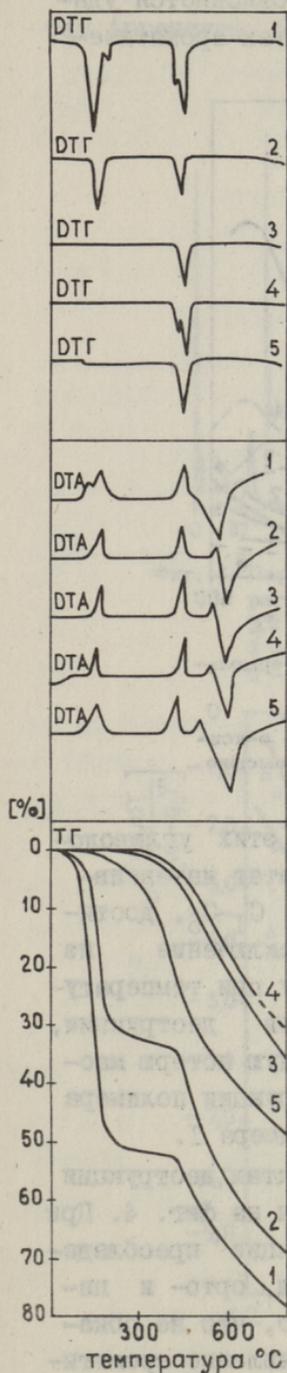
на кривой ДТГ (образец 3). Это указывает на протекание внутримолекулярного превращения, несопровождающегося потерей массы. В то же время при сопоставлении кривых ДТА и ДТГ образца I видно, что в этом пределе температур удаляется содержащийся в олигомерах растворитель. Этот эффект характеризуется соответствующим пиком на кривой ДТГ и потерей массы в строгом соответствии с количеством растворителя в олигомерах. Из этого следует, что начальный период нагревания (до 250 °С) не связан с разложением полимера.

Можно предположить, что под влиянием температуры продолжается сшивание ненасыщенных двойных связей с одновременным удалением растворителя, способствующем дополнительному уплотнению полимера. При этом удаление растворителя сближает предельные значения потерь массы в различных образцах.

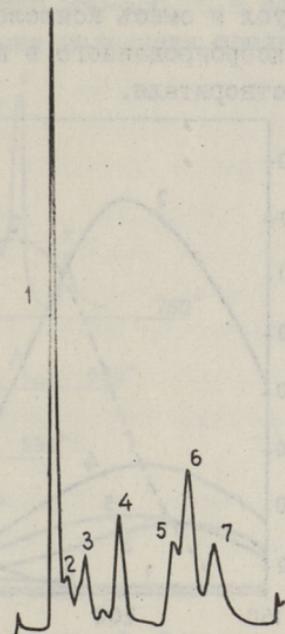
Результаты количественных расчетов потери масс при деструкции исследованных полимеров приведены в таблице I. Так в интервале температур 250–405 °С у полимера I сохраняется устойчивость к температурному воздействию и потери массы незначительны. В то же время у полимера 2 потеря массы достигает 20 %-ного предела. Это, вероятно, свидетельствует о низкой упаковочной плотности полимера, образующегося при полимеризации дивинилацетилена в массе. Характерным для всех изученных полимерных образцов является предел при температурах 405–490 °С. Положение экзотермического пика на кривой ДТА при 475 °С, видимо, связано с переструктурированием полимера. При этом сопровождающаяся потеря массы указывает на выделение продуктов деструкции. Дальнейшее повышение температуры вызывает углубление процессов деструкции полимера. Появление глубокого эндотермического пика на кривой ДТА в пределе температур 550–635 °С свидетельствует о деструкции основной структуры полимера. В то же время полученная термограмма полимера I в атмосфере азота по сравнению с другими не имеет различия в количестве выделяющихся продуктов. Это свидетельствует о протекании реакций уплотнения и структурирования олигомеров без участия кислорода [5]. Для более четкого понимания процессов, происходящих в полимерах под влиянием температуры, исследовался состав газообразных продуктов пиролиза. Представленная на фиг. 2 пирограмма свидетельствует о содержании в составе

Данные термоллиза дивинилацетиленовых полимеров

№ образца	Образец	Потеря массы, %										В том числе от общей массы полимера
		в пределах 250-405 °С		405-490 °С		490-600 °С		600-700 °С		700-800 °С		
<u>Полимер I</u>												
1.	52 % раствор ДВА олигомеров в ароматическом растворителе	51,89	1,12	10,32	6,78	10,24	8,93	89,28	37,39			
2.	Образец I, структурированный при 40 °С	31,15	6,07	11,48	14,75	5,75	9,05	79,50	48,35			
3.	Образец 2, выдержанный до постоянного веса при 170 °С	0,41	3,14	10,49	6,17	9,18	10,44	39,71	39,30			
4.	Образец 3 в атмосфере азота	0,87	2,47	10,43	5,42	-	-	-	-			
<u>Полимер 2</u>												
5.	78 % раствор ДВА в ароматическом растворителе при 120 °С в атмосфере азота	6,78	14,93	16,13	8,06	11,29	5,24	62,43	55,65			
6.	78 % раствор ДВА в ароматическом растворителе при 120 °С с выдержкой до постоянного веса при 170 °С	0,28	22,26	18,64	9,4	5,3	5,1	60,70	60,42			



Фиг. 1. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ дивинилацетиленовых полимеров (табл.1).



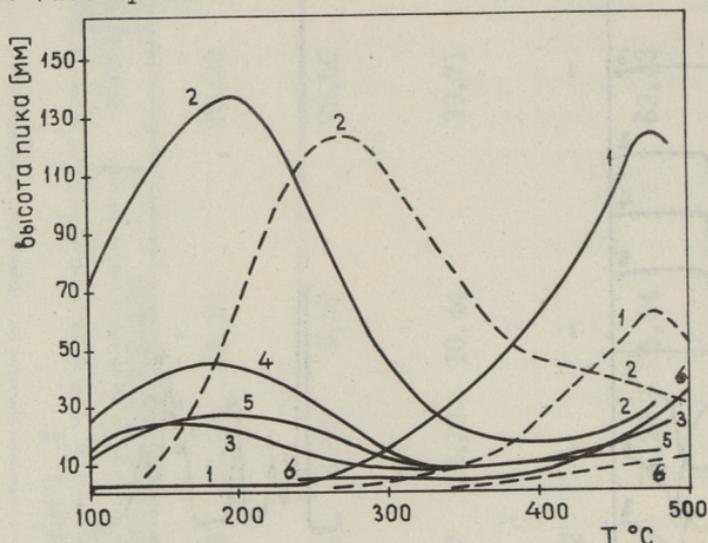
Фиг. 2. Пирограмма дивинилацетиленового полимера.

- 1 - алифатические углеводороды C_1-C_4 ;
- 2 - алифатические углеводороды C_5-C_6 ;
- 3 - бензол;
- 4 - толуол;
- 5 - м-, п-ксилолы;
- 6 - о-ксилол;
- 7 - аллилбензол.

выделяющихся газов бензола, толуола, орто- и параксилолов, аллилбензола. Также присутствуют легковыделяющиеся алифатические углеводороды C_1-C_5 .

На фигуре 3 показано выделение продуктов термолитиза в зависимости от температуры нагревания полимера. Так, в изученных условиях, каждая область температур характеризуется выделением определенных углеводородов. Например, до $250^\circ C$ из полимера I с максимальной скоростью выделя-

ются толуол и смесь ксилолов. Это явление объясняется удалением адсорбированного в полимерных продуктах ароматического растворителя.



Фиг. 3. Кинетические кривые выделения продуктов термолитического разложения.

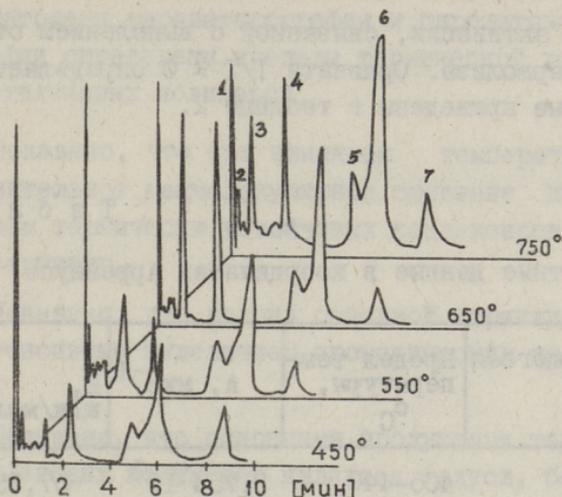
— полимер 1, ---- полимер 2.
 1 — алифатические углеводороды C_1-C_5 ; 2 — о-ксилол; 3 — толуол; 4 — м-, п-ксилолы; 5 — высшие гомологи бензола; 6 — бензол.

С уменьшением интенсивности выделения этих углеводородов, в интервале температур 330–500 °C растет интенсивность выделения алифатических углеводородов C_1-C_5 , достигающего максимальную скорость при 475 °C. Исключение из приведенного составляет полимер 2, поскольку при температурах 200–250 °C намечается выделение продуктов деструкции, среди которых о-ксилол обуславливает 20 %-ную потерю массы. При более высоких температурах ход деструкции полимера практически не отличается от разложения полимера I.

Пирограммы, свидетельствующие о продуктах деструкции при более высоких температурах, представлены на фиг. 4. При температурах выше 500 °C в продуктах деструкции преобладают ароматические соединения — толуол, бензол, орто- и пара-ксилолы, аллилбензол. При этом характерно, что не обнаружено кислородсодержащих компонентов, и появление ароматических продуктов деструкции совпадает с пределом деструкции основной структуры полимера.

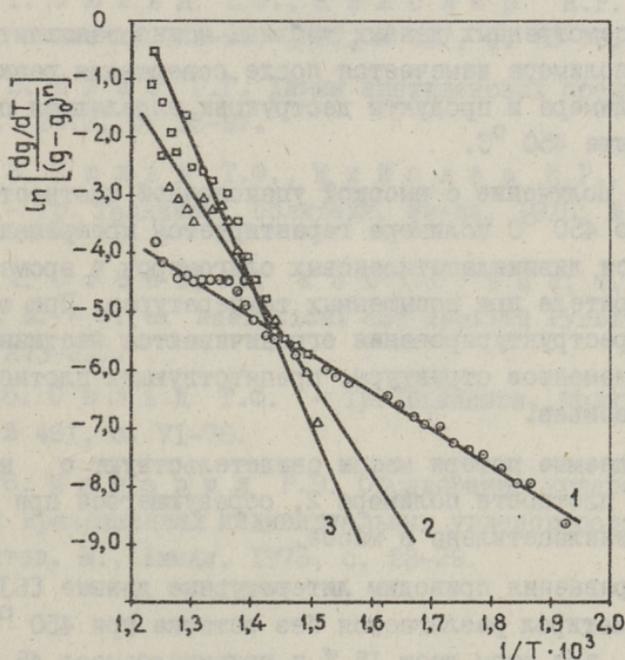
На фиг. 5 изображены данные пиролитической газовой

хроматографии в пределе температур 380–650 °С в координа-
тах Аррениуса. Зависимость скорости выделения продуктов



Фиг. 4. Пирограммы продуктов пиролиза при температу-
рах выше 450 °С:

- 1,2 - алифатические углеводороды C_1-C_6 ;
3 - бензол; 4 - толуол; 5 - м-, п-ксилолы;
6 - о-ксилол; 7 - аллилбензол.



Фиг. 5. Кинетические кривые выделения продуктов пи-
ролиза в координатах Аррениуса:
1 - алифатические углеводороды C_1-C_5 ; 2 - м-,
п-ксилолы; 3 - толуол.

деструкции от температуры нагревания полимера выражается прямой, по наклону которой определяется значение эффективной энергии активации, связанной с выделением отдельных продуктов термоллиза. Ордината $1/T = 0$ определяет А. Расчетные данные приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Расчетные данные в координатах Аррениуса

Пик выделяющегося продукта	Предел температуры, °С	А, мин ⁻¹	Е, кДж/моль	n
алиф. C ₁ -C ₅	405-440	$2,754 \cdot 10^2$	57,35	0,40
толуол	422-550	$0,763 \cdot 10^5$	83,93	0,90
м- и п-ксилолы	425-550	$3,557 \cdot 10^8$	136,93	1,06
о-ксилол	425-650	$0,434 \cdot 10^{11}$	163,31	1,13

Из рассмотренных данных таблицы можно заключить, что деструкция полимера намечается после совершения реакций уплотнения полимера и продукты деструкции выделяются при температурах выше 450 °С.

Итак, получение с высокой упаковочной плотностью, устойчивого до 450 °С полимера гарантируется превращением сложной смеси дивинилацетиленовых олигомеров в ароматическом растворителе при повышенных температурах. При этом процессы переструктурирования ограничиваются частичным отщеплением элементов структуры, препятствующих плотному расположению звеньев.

Наблюдаемые потери массы свидетельствуют о низкой упаковочной плотности полимера 2, образующегося при полимеризации дивинилацетилена в массе.

Для сравнения приводим литературные данные [6], по которым полистирол разлагается без остатка при 450 °С, дивинилбензол при этом дает 15 % и тривинилбензол 45 % карбонизованного остатка.

В ы в о д ы

1. Методами дериваторографии и пиролитической газовой хроматографии определены пределы термической устойчивости дивинилацетиленовых полимеров.

2. Показано, что под влиянием температуры происходит дополнительное межмолекулярное сшивание полимера с образованием термически устойчивых конденсированных ароматических структур.

3. Показано, что распад основной структуры сопровождается интенсивным выделением ароматических производных выше 500 °С.

4. Показано, что основными продуктами термоллиза дивинилацетиленовых полимеров являются толуол, бензол, орто- и пара-ксилолы, аллилбензол.

Л и т е р а т у р а

1. С ю л ь д Т.Ф., К и й с л е р К.Р., - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 73-79.

2. В и й е Г.Г. Химия ацетиленовых соединений. М., Химия, 1973, с. 95-97.

3. С ю л ь д Т.Ф., К и й с л е р К.Р., И с к р а Е.В., - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 93-97.

4. U r b a s, E., K a l j u r a n d, M., K ü l l i k, E. - J. of Analytical and applied Pyrolysis, 1980, 1, p. 213-220.

5. С ю л ь д Т.Ф. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 491, с. 71-76.

6. М а г а р и л Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М., Химия, 1973, с. 28-29.

T. Süld, E. Urbas

On the Thermal Stability of Divinylacetylene
Polymers

Summary

The DTA and pyrolysis gas chromatography has been used to study the thermal decomposition of divinylacetylene (DVA) polymers. The thermal treatment of DVA polymer leads to the formation of highly condensed aromatic structures with a good thermal resistance. Thermal decomposition of the polymer matrix begins above 500 °C with toluene, benzene, o- and p-xylene, allyl benzene and C₁-C₅ alkanes being the main volatile products of pyrolysis.

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

Сообщение VI

Свойства термоотверждаемого невысыхающего
клевого покрытия

Невысыхающие клеи обладают способностью обеспечивать непосредственно после контактирования адгезионную прочность, достаточную для удержания приклеиваемого изделия на субстрате. Эта способность позволяет приклеивать на вертикальные и наклонные поверхности самоприклеивающиеся материалы (СПМ) без дополнительного их крепления. В случаях, когда требуется повысить теплостойкость клевого соединения, возникает необходимость в таких вариантах клея, который объединял бы в себе свойства невысыхающего и конструкционного клеев, переходя при необходимости из пластического в твердое и прочное клеевое соединение, обеспечивающее как повышенную теплостойкость, так и пониженную ползучесть под нагрузкой.

Разработанный термоотверждаемый невысыхающий клей, полимеризующийся при 130°C [1,2], не всегда обеспечивает возможность его применения, в особенности при производстве самоприклеивающихся изделий, отличающихся низкой температурой размягчения клеенесущей основы. Для таких материалов создан невысыхающий клей, отверждаемый при 65°C .

Экспериментальная часть. При разработке невысыхающего термоотверждаемого при $+65^{\circ}\text{C}$ адгезива исходили из ранее разработанной клеевой композиции [3], состоящей из смеси полиизобутиленов, каучуков, фенолформальдегидной смолы с ингредиентами и отличающейся водо-, морозо-, тропико- и грибостойкостью. Модификация клеевой композиции проводилась эпоксидной смолой ЭД-20 и отвердителем - полиэтилен-

полиамином (ПЭПА), а также серий его видоизмененных составов, обладающих замедленной скоростью отверждения [4].

Для выявления оптимального состава клеевой смеси проводились испытания образцов клея как в невысыхающем, так и в термоотвержденном вариантах. В первом случае образцы для определения предела прочности при отслаивании готовились на алюминиевой фольге по заранее разработанной методике [5]. Во втором случае прочность при равномерном отрыве определялась по [6].

Оптимизация термоотверждаемого клеевого состава проводилась в три стадии. На первой стадии выяснялась возможность совместимости всех составляющих композиций с образованием гомогенной смеси, на второй – адгезионная прочность и жизнеспособность невысыхающего клеевого слоя, на третьей – прочность клеевого соединения после термоотверждения.

Клеевой состав наносился на антиадгезионную бумагу специальным шпателем равномерным слоем толщиной 0,3 мм.

В ходе предварительных опытов выяснилось, что для увеличения исходной прочности отвержденного клеевого шва требуется увеличить содержание в клеевой смеси эпоксидной составляющей. Однако клеевая пленка с высоким содержанием эпоксидной смолы не отслаивалась от антиадгезионной бумаги. Дальнейшие исследования показали, что процесс отслаивания может быть улучшен за счет незначительного нагревания пленки с последующим ее охлаждением. При нагревании пленки в начале процесса происходит частичная полимеризация эпоксидной смолы, улучшающая структуру клеевого покрытия. Охлаждение пленки препятствует дальнейшему преждевременному отверждению эпоксидной смолы, одновременно способствуя упрочнению пленки и лучшему ее отслаиванию от бумаги-носителя.

Серией опытов была разработана технология нанесения клеевого слоя на бумагу-носитель и уточнены параметры сушки клеевого состава, проводившейся в следующем порядке:

I. Открытая выдержка на бумаге-носителе при температуре 40–45 °С в течение 50–60 мин.

2. Нанесение слоя невясыхающего клея с бумаги-носителя на фольгу.

3. Подогрев фольги с невясыхающим клеевым слоем, покрытым антиадгезионной бумагой, в термостате при температуре 63–65 °С в течение 30 минут.

4. Выдержка в холодильнике при температуре +5 °С в течение 5 минут.

5. Удаление антиадгезионной бумаги и изготовление опытных образцов или, при надобности, увеличение толщины клеевого слоя повторением цикла.

Соотношение эпоксидной смолы и невясыхающего клея рассчитывалось на сухой остаток последнего и варьировалось от 1,4 до 3,0.

Жизнеспособность определялась при комнатной температуре, а отверждение проводилось в термостате при температуре +65 °С в течение 18–20 часов.

Обсуждение результатов. Результаты определения прочностных показателей приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты, полученные при определении прочности клеевого соединения на отслаивание, показывают, что жизнеспособность и прочность в невясыхающем варианте уменьшаются с увеличением содержания эпоксидной смолы и срока хранения при комнатной температуре. В течение первых суток прочность заметно снижается при соотношении эпоксидной смолы и невясыхающего клея равном 2,8–3,0. При наименьшем содержании эпоксидной смолы (соотношение 1,4–1,6) жизнеспособность композиции находится в пределах 3 суток, а при соотношении 1,8–2,2 уже 2 суток. Особенно заметным является уменьшение жизнеспособности при низких степенях модификации отвердителя, т.е. ПЭПА и ПЭПА-0,2. При увеличении степени модификации ПЭПА увеличиваются прочность при отслаивании и жизнеспособность композиции, однако, при этом увеличивается и адгезионная прочность к антиадгезионной бумаге и уменьшается стабильность клеевой композиции (расслаивание в течение 15 минут).

По результатам, полученным при определении равномерного отрыва, выясняется, что прочность в отвержденном ва-

Т а б л и ц а I

Прочность клеевого соединения при отслаивании
невсыхающего варианта с отвердителями типа ПЭПА,
кН/м

Соотношение ЭС и невысы- хающего клея	Возраст клеевой композиции, суток				
	I	2	3	4	6-7
I	2	3	4	5	6
Отвердитель ПЭПА					
I,4	0,63	0,47	0,61	0,26	0,16
I,6	0,49	0,58	0,36	0,28	
I,8	0,40	0,43	0,26	0,11	
2,0	0,49	0,48	0,22		
2,2	0,47	0,36			
2,4	0,55	0,22			
2,8	0,38	прочность незначительна			
3,0	0,36				
Отвердитель ПЭПА-0,2					
I,4	0,72	0,78	0,57	0,43	0,16
I,6	1,10	0,95	0,65		0,42
I,8	0,66	0,58	0,48		0,21
2,0	0,32	0,30	0,27		
2,2	0,73	0,82		0,60	
2,4	0,37	0,28		0,44	
2,6	0,36	0,32		0,45	
2,8	0,40	0,40		0,17	
3,0	0,23	0,15			
Отвердитель ПЭПА-0,4					
I,4	0,49	0,54	0,52	0,40	
I,6	0,47	0,57	0,42	0,54	
I,8	0,53	0,43	0,56	0,44	
2,0	0,36	0,38	0,39	0,39	
2,2	0,38	0,42	0,37	0,32	
2,4	0,67	0,44	0,17		
2,6	0,55	0,60	0,29		
2,8	0,30	0,37	0,17		
3,0	0,56	0,48	0,14		

I	2	3	4	5	6
Отвердитель ПЭПА-0,74					
1,4	0,27	0,40	0,43	0,04	
1,8	0,13	0,39	0,02	0,84	
2,0	0,82	0,20	0,90	0,78	
2,2	0,70	0,52	0,36		
2,4	0,76	0,59	0,45		
2,6	0,63	0,56	0,47		
2,8	0,76	0,40	0,24		
3,0	0,81	0,49	0,26		

Отвердитель ПЭПА-1,1

1,4	0,44	0,61	0,40	0,26	
1,6	0,83	0,78	0,50	0,29	
1,8	0,69	0,71	0,56	0,21	
2,0	0,73	0,60	0,35	0,25	
2,2	0,70	0,72	0,33	0,21	
2,4	0,92	0,57	0,45	0,31	
2,6	0,08	0,55	0,63	0,42	
2,8	0,20	0,76	0,64	0,41	
3,0	0,08	0,74	0,44	0,28	

рианте клеевой композиции относительно высока. Прочность клеевого шва увеличивается с увеличением содержания эпоксидной смолы с композиции и степени модификации ПЭПА. Прочность не зависит от температуры и продолжительности выдержки образцов до отверждения композиции. При содержании эпоксидной смолы 2,4-2,8 прочность как при равномерном отрыве, так и при отслаивании значительно превышает прочность при других соотношениях компонентов.

Т а б л и ц а 2

Прочность клеевого соединения на отрыв после
отверждения отвердителями типа ПЭПА, МПа

Соотношение ЭС и невысы- хающего клея	Возраст клеевой композиции до отверждения, суток				
	I	2	3	4	6
Отвердитель ПЭПА					
1,6	2,90	2,70	2,90	3,70	2,90
1,8	4,20	4,70		10,00	3,20
2,0	3,70	3,10	4,50	3,80	3,80
2,2	7,30	7,20	5,70	4,60	
2,4	5,10	5,40	4,80	6,50	4,80
2,6	5,40	7,50	6,60	9,60	6,80
2,8	6,20	5,90	7,80	4,00	4,00
3,0	5,90	0,83	7,50	6,40	4,50
Отвердитель ПЭПА-0,2					
1,4	1,90	2,40	3,10	3,50	2,50
1,6	1,30	1,80	2,40	2,90	1,30
1,8	1,70	1,90	1,60	1,20	0,60
2,0	2,20	1,70	1,60	1,30	1,00
2,2	2,30	1,80	1,10	0,90	0,70
2,4	1,00	1,00	прочность незначительна		
2,6	0,90	0,60			
2,8	1,20	1,30			
Отвердитель ПЭПА-0,6					
1,6	1,70	1,90	1,80	2,10	3,30
2,0	3,00	2,20	2,50	2,60	3,90
2,4	3,60	2,50	1,30	1,50	2,60
2,8	4,70	3,50	3,30	3,30	7,00
Отвердитель ПЭПА-1,1					
1,6	2,50	4,10		3,00	4,20
2,0	3,70	5,10		4,00	5,30
2,4	4,20	8,30		4,90	5,70
2,8	6,10	10,60		6,00	9,60

S. Vysotsky,

J. Vabaoja

Self-Adherent Materials VI

Properties of Thermosetting Pressure Sensitive Adhesive Coating

Summary

A phenol-rubber-epoxy composition has been prepared to manufacture pressure- and heat-sensitive coatings which are heat curable at 65 °C. The composition can be applied either directly to the adherend or to a glassine paper to produce transferable coatings. Various modifiers have been used to regulate the pot-life of the composition in the range of 5 days. The optimum strength-indices for the adhesive joints, whether in plastic or polymerised state, have been obtained using the epoxy/phenol-rubber blend ratios from 2.4 to 2.8.

Выводы

1. Исследованы возможности создания невысыхающей термостойкой при $+65^{\circ}\text{C}$ эпоксидной клеевой композиции и ее нанесения на склеиваемые поверхности.

2. Определены основные физико-механические показатели невысыхающей термостойкой при $+65^{\circ}\text{C}$ эпоксидной клеевой композиции.

Литература

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

2. Высоцкий С.Л., Сепп Х.Р., Кийслер К.Р. Авт. свид. СССР № 480742, заявл. 05.03.1974, № 2000691/23-5, опубл. 10.10.1975.

3. Кийслер К.Р., Сийрак М.А., Высоцкий С.Д. и др. Авт. свид. СССР № 276297, опубл. 14.07.1970.

4. Авт. свид. СССР № 504799, опубл. БИ № 8, 1976.

5. Высоцкий С.Л., Сепп Х.Р., Кийслер К.Р. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение I. О влиянии пластификаторов на прочностные показатели липкого слоя многослойных самоприклеивающихся материалов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 390, 1975, 99.

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

С о д е р ж а н и е

I.	К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение ХУ. Основы расчета концентрации метиленгликоля в системах реакции оксиметилирования.	3
2.	Х.В. Липпмаа, В.Х. Сийлатс, П.Г. Кристьянсон. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение УШ, ППХ/ЯМР ¹³ С анализ фенол-5-метилрезорцин-формальдегидной смолы.	15
3.	П.Г. Кристьянсон, А.О. Суурпере, Э.В. Арро. Реакция амидометилирования. Сообщение ХУ. Исследование реакции амидометилирования п-крезола.	29
4.	К.Ю. Сиймер, А.О. Суурпере, Т.К. Вялимяэ. Реакция амидометилирования. Сообщение ХУІ. Исследование реакции резорцина с оксиметилмочевинами.	39
5.	Horiki, S., Ito, K., Ogawa, Y. Glueing Process with Resorcinol Adhesive by "Two Liquid Component Spray Method".	51
6.	А.Ф. Кёэзель, М.Х. Эверт. Влияние фракционного состава смеси алкилрезорцинов на свойства алкилрезорциновых клеевых смол.	61
7.	Ю.А. Старкопф, К.Р. Кийслер. Исследование прочности склеивания древесины.	71
8.	М.А. Рийстоп, Т.К. Капс. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение I. Проблемы износа и затупления инструмента при резании древесных композиционных материалов. Обзор.	81
9.	Т.К. Капс, М.А. Рийстоп, Р.Э. Яэтма. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение II. Влияние хлористого хрома на скорость отверждения смолы ДФК-16 в древесине.	87
10.	Т.Ф. Скульд, Э.Р. Урбас. О термической устойчивости дивинилацетиленовых полимеров.	91
II.	С.Л. Высоцкий, Ю.Ф. Вабаоя. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение УІ. Свойства термоотверждаемого невысыхающего клеевого покрытия	101



Цена 80 коп.