

Эр. 6.1  
646

ISSN 0136-3549

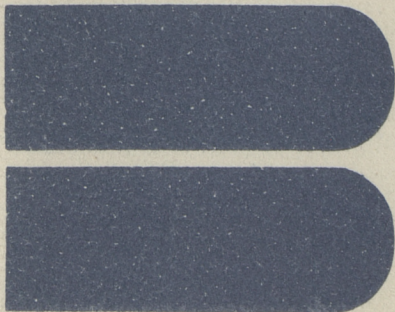
0320-3468

TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED  
646

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

ТРИ  
'87

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ  
X





**ТРИ  
'87**

**TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED**

**ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

УДК 688.395.6:678.632'32'21



**СИНТЕЗ  
И  
ПРИМЕНЕНИЕ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ  
КЛЕЕВ  
X**

Таллин 1987

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Труды ТПИ № 646  
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ  
КЛЕЕВ X

На русском языке

Ответственный редактор А. Вийна

Технический редактор Е. Зорина

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 15.04.1987 г.

Подписано к печати 30.11.1987 г.

МВ-09629

Формат 60x90/16

Печ. л. 7,0 + 0,5 приложение

Уч.-изд. л. 6,0

Тираж 300

Заказ № 541

Цена 1 руб. 20 коп.

Таллинский политехнический институт

200108 Таллин, Эхитаяте тее, 5

Ротапринт ТПИ

200006 Таллин, ул. Коскла 2/9



УДК 678.632·523·2I+543.422.23

Х.В. Липмаа

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ  
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

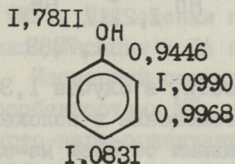
Сообщение XIII.

Основы образования и определения изомерного  
состава смол

Изомерный состав смол характеризует их молекулярную неоднородность, которая является главной причиной образования неупорядоченных структур с большой концентрацией внутренних напряжений. Релаксация последних приводит к возникновению микротрещин и понижению прочностных показателей отвержденных полимеров [1]. Изомерный состав выражается относительным содержанием мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп, расположенных различным образом по отношению фенольных  $\text{OH}$ -групп в олигомерах и зависит от реакционной способности отдельных положений ароматического кольца.

## Основы образования изомерного состава смол

Известно, что реакционная способность орто- и пара-положений оксибензола ( $\Phi$ ) к формальдегиду ( $\Phi\text{А}$ ) различна и сильно зависит от условий реакции. Известно также, что преимущественно атакуется пара-положение, хотя по распределению  $\pi$ -электронной плотности можно ожидать преимущественного ор-

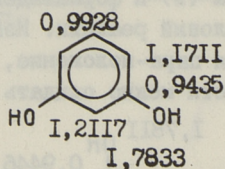


то-замещения в  $\Phi/\Phi\text{А}$  олигомерах [2]. Оказывается также, что образующаяся в первой стадии процесса пара- $\text{CH}_2\text{OH}$  группа реагирует быстрее, чем орто- $\text{CH}_2\text{OH}$  группы. Нужно также учи-

тывать, что замещение в кольце  $\Phi$  влияет на реакционную способность оставшихся свободных положений. Методом ППХ найдено, что при щелочном катализе пара-замещение приводит к дезактивации орто-положений, орто-замещение приводит к активации других реагирующих положений, а пара-замещение *о*-оксиметилфенола не дезактивирует другое орто-положение [3]. Эти особенности приводят к большому варьированию изомерного состава  $\Phi/\Phi A$  смол в зависимости от условий синтеза и отверждения.

Направленная ориентация замещения в кольце  $\Phi$  с целью повышения степени *о/п*-соотношения представляет огромный интерес для практического применения ввиду более быстрого отверждения орто-замещенных смол. Повышение *о/п*-соотношения в  $\Phi/\Phi A$  смолах достигается различными способами, например, изменением pH среды, в присутствии окисей и гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, ионов переходных металлов, снижением полярности или диэлектрической постоянной среды и селективным выбором растворителей для подходящего видоизменения системы Н-связей в реакционной смеси [4].

Изомерный состав резорцинформальдегидных ( $P/\Phi A$ ) смол существенно отличается от состава  $\Phi/\Phi A$  смол, хотя и в кольце Р имеется три реакционноспособных положения. Теоретически ожидается повышенная активность положения 2 между ОН-группами из-за сложения их орто-ориентирующих (с активацией) эффектов [5]. То же самое можно предположить и по распределению  $\pi$ -электронной плотности [2]:



В действительности, в случае 1,3-дизамещенных ароматических соединений замещение в положении 2 имеет наименьшую вероятность главным образом из-за пространственных препятствий в зависимости от размеров имеющихся и поступающего заместителей. Например, в случае ацетилирования *м*-ксилола получено 97,5 % 4-изомера [5]. Низкая степень 2-замещения наблюдается также при щелочной конденсации мета-алкил-

фенолов с ФА [6] и в новолачной м-крезол/ФА смоле [7]. Следовательно, можно ожидать, что в противоположность истинно трехфункциональному Ф, резорцин ведет себя в реакциях электрофильного замещения преимущественно двухфункциональным мономером. Низкая чувствительность положения 2 резорцинового кольца в реакции с ФА доказана нами при помощи спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в 1974 году [8]. Тем же методом определено, что при молярном соотношении Р/ФА = 1/0,5 реакционная способность положения 2 остается низкой и в присутствии различных катализаторов и комплексообразователей [7, 8]. В итоге, доля 2,4- $\text{CH}_2$ -групп не превышает 17 % от всего связанного ФА. Так, изомерный состав Р/ФА форконденсатов относительно мало зависит от условий реакции, хотя ясно, что более высокая степень 2-замещения в стадии форконденсата (за счет более низкой степени 4,6-замещения) способствовала бы более быстрому отверждению резорциновых смол. Кстати, из-за высокой скорости отверждения применяемых резорциновых смол уже при комнатной температуре, направленное изменение изомерного состава в пользу повышенной степени 2-замещения привело бы к нежелательному сокращению жизнеспособности клеевых композиций на основе Р/ФА форконденсатов. Так, в случае Р/ФА смол направленная ориентация не имеет технического значения. Несмотря на это, представляло интерес определение изомерного состава Р/ФА смолы, синтезированной в условиях, обеспечивающих полную орто-ориентацию при синтезе смол на основе оксibenзола (в растворе ксилола без применения катализаторов [10]). ЯМР  $^{13}\text{C}$  анализ Р/параформальдегид = 1/05 (в 5 молях сухого м-ксилола при 80 °C) показывает отсутствие ориентирующего эффекта в примененных условиях. Степень 2-замещения не повысилась.

Основным компонентом сланцевых алкилрезорцинов является 5-метилрезорцин (МР). Для оценки поведения этого сырья в процессе поликонденсации с ФА изучены различные МР/ФА поликонденсаты. Изомерный состав этих смол определяется структурными особенностями МР, в котором  $\text{CH}_3$ -группа является третьим орто-пара-ориентантом (с активацией) в молекуле. Суммарный эффект трех заместителей выражается, с одной стороны, в заметно большей скорости реагирования с ФА по сравнению с Р. С другой стороны, дополнительное направляющее влияние 5- $\text{CH}_3$ -группы приводит к повышению степе-

ни 2-замещения. Теоретическая оценка (методом МО) изменения реакционной способности Р также показала, что введение 5-CH<sub>3</sub>-группы оказывает сильное активирующее влияние на положения 2,4,6 [11]. Положительный эффект на 2-замещение в МР, вероятно, может вызвать и уравнивание пространственных препятствий во всех трех реакционноспособных положениях. В результате наблюдается увеличение доли 2,4-CH<sub>2</sub>-групп в МР/ФА смолах до 27 — 38 % в присутствии катализаторов [12].

Сланцевые алкилрезорцины содержат кроме преобладающего МР еще примерно 10 % 5-этилрезорцина, 10 % 2,5-диметилрезорцина и 4 % 2-метил-5-этилрезорцина наряду с производными Р с более длинными алкильными заместителями. В большинстве из этих производных занижено число реагирующих положений. Кроме того, можно ожидать более низкой скорости при их реагировании с ФА по сравнению с МР, поскольку эффект алкильных групп уменьшается с ростом длины цепи. Стерический эффект более крупных заместителей в положении 5 затрудняет замещение в 4,6-положениях, например, при конденсации мета-алкилфенолов с ФА [6]. По предлагаемой на основе корреляционного анализа реакционной способности 2- и 4-метилрезорцины (3 % от "Алкиреза"), очевидно, значительно уступают резорцину в реакции с ФА [11]. Также по рассчитанному распределению зарядов в свободных 2- и 4-положениях, 2- и 4-метилрезорцины уступают Р [11]. Учитывая, что 5-замещенные резорцины являются единственными производными, в которых орто-пара-ориентирующие эффекты трех заместителей полностью согласуются, самым реакционноспособным компонентом в сланцевых алкилрезорцинах можно считать МР, структурные особенности которого определяют изомерный состав смол на основе этого сырья.

Определение изомерного состава. Наряду с используемыми расчетными и спектрометрическими методами (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H) более достоверным является метод ЯМР <sup>13</sup>C ввиду хорошего разрешения сигналов <sup>13</sup>C различных CH<sub>2</sub>-групп во всех растворителях. Сигналы <sup>13</sup>C CH<sub>2</sub>-групп различных производных ФА в спектрах Ф(Р, МР)/ФА смол охватывают область от 18 до 93 м.д. Изомерный состав смол вычисляется на основе интегральных интенсивностей сигналов <sup>13</sup>C мостиковых CH<sub>2</sub>-групп.



При интерпретации спектров различных гомо- и соолигомеров  $\Phi$ , Р и МР в области  $\text{CH}_2$ -групп применены расчетные значения ожидаемых химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  ( $\text{XC } ^{13}\text{C}$ ), найденные в соответствии с правилом аддитивности на основе как стереического несвязанного взаимодействия, так и индуктивного и резонансного эффекта соседних заместителей, обуславливающих сдвиг этих сигналов в сильное поле. К этому взаимодействию прибавляется дополнительный диамагнитный сдвиг сигнала  $^{13}\text{C}$  наблюдаемого заместителя за счет резонансного эффекта пара-заместителя в кольце. На основе этих закономерностей удастся найти приблизительные значения  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп, применяя инкременты, полученные при сравнении  $\text{XC } ^{13}\text{C}$   $\text{CH}_3$ -или  $\text{R}(\text{CH}_2)$ -заместителей в замещенных бензолах [13, 14]. В данном случае представляют интерес орто- и пара-эффекты  $\text{CH}_3$ -и  $\text{OH}$ -групп. В случае алкилбензолов эффект  $\text{CH}_3$ -группы на  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  орто- или пара- $\text{CH}_3$ -группы составляет -1,7 и -0,2 до -0,6 м.д. соответственно. В производных  $\Phi$  эффект  $\text{OH}$ -группы на  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  орто- или пара- $\text{CH}_3$ -группы составляет -5,7 и -0,9 м.д. соответственно. Сравнение дифенилметана и *p*-оксидифенилметана с *o,o'*-, *o,p'*- и *p,p'*-диоксидифенилметанами [10, 15] позволяет определить орто- и пара-эффекты  $\text{OH}$ -группы на  $\text{XC } ^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -группы в -5,6 и -0,8 м.д. соответственно.

Анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  различных хроматографически разделенных димерных олигомеров (на основе  $\Phi$ , Р и МР) показывает, что присутствие двух  $\text{OH}$ -групп в кольце немного изменяет инкременты, особенно орто-эффекта  $\text{CH}_3$ -группы по сравнению с модельными соединениями с одной  $\text{OH}$ -группой. На основе этих данных (табл. I) целесообразно применять для расчета  $\text{XC } ^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -групп следующие инкременты:  
 орто-ОН: -5,5 до -6,0 м.д., пара-ОН: -0,4 до -0,8 м.д.  
 орто- $\text{CH}_3$ : -3,3 до -3,4 м.д., пара- $\text{CH}_3$ : -0,4 до -0,6 м.д.

Приведенные в таблице 2 средние расчетные значения  $\text{XC } ^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -групп найдены, исходя из  $\text{XC } ^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -группы дифенилметана (42,2 м.д.) или *p*-оксидифенилметана (41,4 м.д. [13, 15]) в растворе дейтероацетона.

Однотипные  $\text{CH}_2$ -группы дают в спектрах смол или хроматографических фракций (кроме димерного) несколько сигналов

в приведенных в таблице 2 пределах. Это явление обусловлено малым различием между ХС  $^{13}\text{C}$  концевых и внутрицепных  $\text{CH}_2$ -групп, а также малым парамагнитным сдвигом ХС  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -групп с увеличением молекулярной массы олигомеров.

Таблица I  
Значения экспериментальных ХС  $^{13}\text{C}$  димерных олигомеров (в пиридине)

Соединение	ХС $^{13}\text{C}$ $-\text{CH}_2-$ , м.д.
4,4'-P- $\text{CH}_2$ -P	29,6
2,4'-P- $\text{CH}_2$ -P	23,7
4,4'-MP- $\text{CH}_2$ -MP	23,0
2,4'-MP- $\text{CH}_2$ -MP	21,0
4,4'-P- $\text{CH}_2$ -MP	26,0
о,4'-Ф" $\text{CH}_2$ -P	30,0
п,4'-Ф $\text{CH}_2$ -P	35,1
о,4'-Ф $\text{CH}_2$ -MP	26,4
п,4'-Ф $\text{CH}_2$ -MP	31,2
4-P- $\text{CH}_2$ -КЛ*	48,1
2-P- $\text{CH}_2$ -КЛ	43,0
4-MP- $\text{CH}_2$ -КЛ	42,2
2-MP- $\text{CH}_2$ -КЛ	42,9

\* КЛ - капролактамы.

Закономерности влияния числа и расположения заместителей выражаются в группировании ХС  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -групп изученных производных ФА в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рис.). Видно, что ХС  $^{13}\text{C}$  ФА в полиоксиметиленгликолях, в простозэфирных и оксиметильных производных и в роли мостиковых метиленов в олигомерах образуют четко разделенные области, что способствует однозначному интерпретированию соответствующих групп соединений в спектрах поликонденсатов различного типа. Кроме определения изомерного состава по сигналам мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп в этой области спектра удается найти полное распределение ФА в различных производных, присутствующих в реакционной смеси на разных стадиях процесса поликонденсации. Особая ценность этой области спектра заключается также в низкой чувствительности ХС  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_2$ -групп к природе

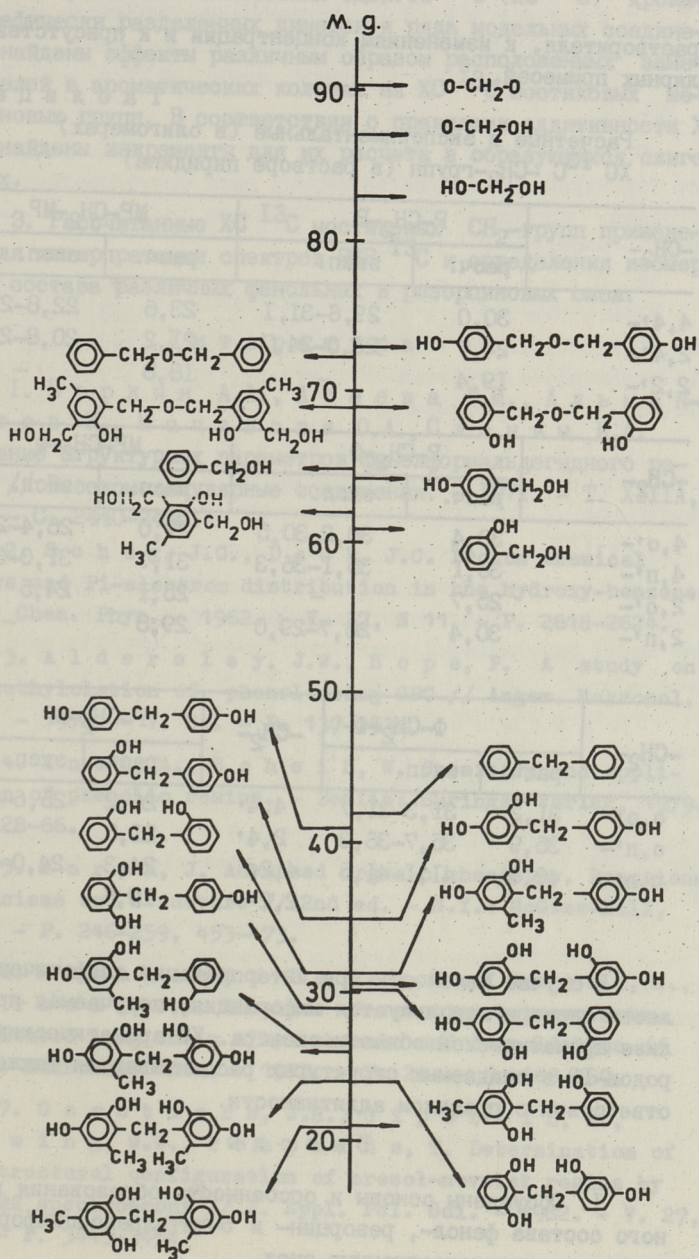


Рис. Характерные ХС  $^{13}\text{C}$  различных метиленовых групп в модельных соединениях и в Ф/ФА, Р/ФА и МР/ФА олигомерах.

растворителя, к изменениям концентрации и к присутствию полярных примесей.

Т а б л и ц а 2

Расчетные и экспериментальные (в олигомерах)  
ХС  $^{13}\text{C}$   $-\text{CH}_2$ -групп (в растворе пиридина)

$-\text{CH}_2-$	P- $\text{CH}_2$ -P		MP- $\text{CH}_2$ -MP	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.
4,4'-	30,0	29,6-31,1	23,6	22,8-23,9
2,4'-	24,7	23,0-24,7	21,2	20,8-21,1
2,2'-	19,4	-	18,8	-

$-\text{CH}_2-$	P- $\text{CH}_2$ -Φ		MP- $\text{CH}_2$ -Φ	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.
4,0'-	30,4	30,2-30,5	27,0	26,4-27,5
4,п'-	35,1	35,1-36,3	31,7	31,0-31,6
2,0'-	25,7	-	25,1	24,5
2,п'-	30,4	28,7-29,0	29,8	-

$-\text{CH}_2-$	Φ- $\text{CH}_2$ -Φ		$-\text{CH}_2-$	P- $\text{CH}_2$ -MP	
	расч.	эксп.		расч.	эксп.
о,о'-	31,2	31,3-31,7	4,4'	26,2	25,6-26,7
о,п'-	35,9	35,7-36,3	2,4'	21,5	-
п,п'-	40,6	41,1-41,5	4,2'	24,3	24,0-24,6
			2,2'	19,6	-

В случае неясности при интерпретации алифатической области спектра используется информация, получаемая при анализе ароматической области спектра. ХС ароматических углеводородов- $^{13}\text{C}$  в ожидаемых структурах рассчитываются также в соответствии с правилом аддитивности.

#### В ы в о д ы

1. Обсуждены основы и особенности образования изомерного состава фенол-, резорцин- и 5-метилрезорцинформальдегидных поликонденсационных смол.

2. Сравнением химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  ( $\text{XC } ^{13}\text{C}$ ) хроматографически разделенных димеров и ряда модельных соединений найдены эффекты различным образом расположенных заместителей в ароматических кольцах на  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  мостиковых метиленовых групп. В соответствии с правилами аддитивности  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  найдены инкременты для их расчета в образующихся олигомерах.

3. Рассчитанные  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп применены для интерпретации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и определения изомерного состава различных фенольных и резорциновых смол.

### Л и т е р а т у р а

1. Берлин А.А., Асеева Р.М., Альманбетов К., Мочалова О.А., Слоним И.А. Изучение структурных параметров фенолформальдегидного резита // Высокомолекулярные соединения. - 1971. - Т. XIII, № 1. - С. 2440-2446.

2. Schug, J.C., Desck, J.C. Proton chemical shifts and  $\pi$ -electron distribution in the hydroxy-benzenes // J. Chem. Phys. - 1962. - V. 37, N 11. - P. 2618-2624.

3. Aldersley, J.W., Hope, P. A study on the methylation of phenol using GPC // Angew. Makromol. Chem. - 1972. - V. 24. - P. 137-153.

4. Knop, A., Scheib, W. Chemistry and application of phenolic resins. - Berlin: Springer Verlag, 1979. - P. 28-66.

5. March, J. Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure // 2nd ed. - N.Y.: McGraw-Hill, 1977. - P. 246-259, 453-473.

6. Hemalatha Isiah, N., Yaseen, M., Aggrawal, J.S. Kinetics of reaction between meta-substituted long chain alkyl phenols and formaldehyde // Angew. Makromol. Chem. - 1972. - V. 24. - P. 163-169.

7. Carothers, J.H., Gipstein, E., Fleming, W.W., Tompkins, T. Determination of the structural configuration of cresol-novolak resins by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // J. Appl. Pol. Sci. - 1982. - V. 27, N 9. - P. 3449-3454.

8. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение II // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1974. - № 356. - С. 93-108.

9. Липпмаа Х.В., Оливсон А.И. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение VI // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1980. - № 491. - С. 45-53.

10. Casiraghi, G., Savnati, G., Cornia, M., Sartori, G., Bigi, F. Uncatalyzed phenol-formaldehyde reactions. A convenient synthesis of all-ortho novolak resins // Makromol. Chem. - 1981. - V. 182, N 11. - P. 2973-2980.

II. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Тальвик А.И. Индексы реакционной способности и кислотность метилрезорцинов // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1971. - № 311. - С. 115-125.

12. Липпмаа Х.В. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение IX // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1982. - № 534. - С. 13-21.

13. Формацек, В., Дезноуер, Л., Келлерхальс, Н.Р., Келлер, Т., Клерс, Ж.Т. - <sup>13</sup>C Data Bank. - Karlsruhe: Bruker-Physik, 1976.

14. Johnson, L.F., Jankowski, W.C. Carbon-13 NMR спектра. - N.Y.: Wiley-Interscience, 1972. 500 sp.

15. Накай, Я. Такабаяши, Т., Яамада, Ф. Substitution effects on carbon-13 chemical shifts of p-substituted benzylbenzenes. // Org. Magn. Reson. - 1980.-V. 13. - P. 94.

H. Lippmaa

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation  
Products with Spectroscopic Methods XIII

Principles of Formation and Determination of Isomeric  
Composition of Resins

Abstract

Principles of formation and peculiarities of isomeric composition of phenol-, resorcinol- and 5-methylresorcinol-formaldehyde polycondensates are discussed.

The effects of substituents at the aromatic rings on the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of methylene bridges have been estimated by comparing the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of chromatographically separated dimers and various model compounds. Increments of the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of the methylene bridges in the oligomers were found to be additive and were used to determine the isomeric compositions through substitution pattern.

П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель

СОКОНДЕНСАЦИЯ РЕЗОРЦИНА С ОКСИМЕТИЛФЕНОЛАМИ  
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Закономерности соконденсации оксиметилфенолов с резорцинами в связи с аналитическими трудностями мало изучены. Анализом ЯМР углерода-13 получена более подробная информация о структуре сополиконденсатов [1]. Многофункциональность исходных фенольных компонентов приводит к сложному молекулярно-массовому распределению и изомерному составу продуктов, но смолы из резорцина и 5-метилрезорцина по структуре мало отличаются. Информация в литературе [1] относится только к смолам, полученным при соконденсации смеси оксиметильных производных фенола с резорцинами в водном растворе в присутствии щелочного катализатора. С целью упрощения условий изучения реакции в качестве исходных реагентов выбраны полностью замещенные в активных орто- и пара-положениях метильными группами оксиметилфенолы, а опыты соконденсации проведены в расплаве исходных компонентов [2, 3]. Нами показано, что общепринятое мнение о преимущественной конденсации пара-оксиметильных групп [4-6] обусловлено пара-ориентирующим влиянием щелочного катализатора [3] или присутствием пара- и орто-оксиметильных групп в одной молекуле [2]. Большая скорость конденсации орто-оксиметилфенолов при некаталитической реакции [2] отмечена и другими исследователями [7].

В настоящем сообщении основное внимание уделено скорости конденсации орто- и пара-оксиметильных групп фенолов с резорцином в присутствии различных катализаторов. Изучение совместной конденсации орто- и пара-оксиметильных групп основывается на различии в химических сдвигах от этих групп при анализе методом ЯМР <sup>1</sup>H.



Описание эксперимента. В качестве оксиметилфенолов применяли 6-оксиметил-2,4-диметилфенол (о-МКс), 4-оксиметил-2,6-диметилфенол (п-МКс) и 4,6-диоксиметил-2-метилфенол (ДМ-о-Кр) [2]. Опыты соконденсации с резорцином (Р) проводили в расплаве при 120 °С в присутствии различных катализаторов. Применяли эквивалентное соотношение оксиметильных (ОМ) групп и Р (о-МКс/п-МКс/Р 1:1:2 и ДМ-о-Кр/Р 1:2). За реакциями соконденсации следили по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ , снятым в растворе пиридина (спектрометр TESLA BS-567, 100 МГц).  $^1\text{H}$  химические сдвиги определяли от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана. Интегрированием сигналов получили содержание соответствующих групп.

Результаты и обсуждение. При соконденсации (о-МКс/п-МКс/Р 1:1:2) в спектре  $^1\text{H}$  сигнал метиленовых групп появляется в области 4,0-4,5 м.д. (примеры на рис. 1). Выясняется, что количество замещенного в положении 2 Р (сигнал при 4,3-4,5 м.д.) не зависит от применяемого катализатора. Влияние щелочного катализатора на увеличение в продукте содержания неоднократно замещенного 6-МКс-ом резорцина [3] отражается на повышении интенсивности сигнала при 4,09 м.д. по сравнению с сигналом при 4,15 м.д. (см. рис. 1). Составы соконденсатов, полученных в присутствии кислотных катализаторов (бензойная, щавелевая, борная кислоты) или без катализатора, практически совпадают (на рис. 1 приведен для примера спектр продукта с бензойной кислотой). В присутствии ацетатов цинка и магния в отличие от щелочного катализатора имеется тенденция к повышению в продукте однократно замещенного Р.

При изучении хода соконденсации в присутствии различных катализаторов выяснилось, что обнаруженная нами ранее [2, 3] линейная зависимость логарифма концентрации ОМ групп от времени сохраняется (примеры на рис. 2 и 3). Отдельно расположенные сигналы орто-ОМ-групп 4,98 м.д. (о-МКс) или 5,01 м.д. (ДМ-о-Кр) и пара-ОМ-групп 4,76 м.д. (п-МКс) или 4,73 м.д. (ДМ-о-Кр) позволяют при их совместной конденсации с Р определить соответствующие константы скорости реакции первого порядка в отношении орто- и пара-ОМ-групп (см. табл. 1 и 2).

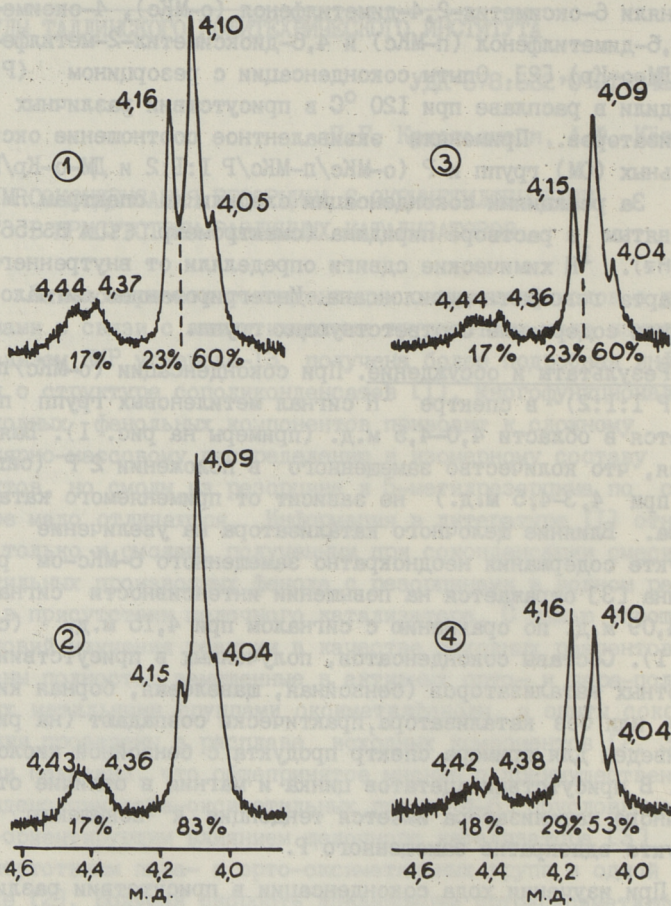


Рис. 1. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соконденсатов (o-МКс:p-МКс:P = 1:1:2) :

- 1 - без катализатора;
- 2 -  $\frac{[NaOH]}{[OM\Phi]} = 0,05$ ;
- 3 -  $\frac{[C_6H_5COOH]}{[OM\Phi]} = 0,05$ ;
- 4 -  $\frac{[Zn(CH_3COO)_2]}{[OM\Phi]} = 0,01$ .

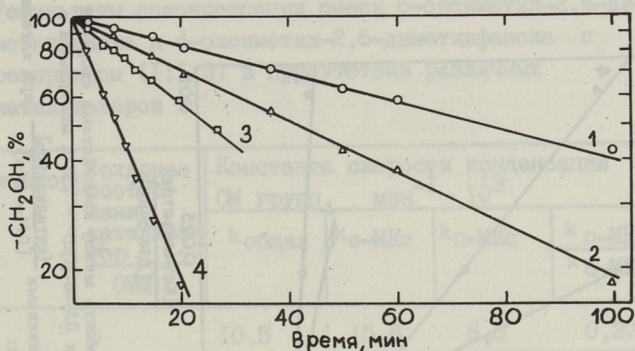


Рис. 2. Зависимость содержания оксиметильных групп от продолжительности реакции при молярных соотношениях:

- 1 и 2 - о-МКс:п-МКс:Р:С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООН = 1:1:2:0,1;  
 3 и 4 - о-МКс:п-МКс:Р:Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> = 1:1:2:0,02;  
 1 и 3 - о-МКс;  
 2 и 4 - п-МКс.

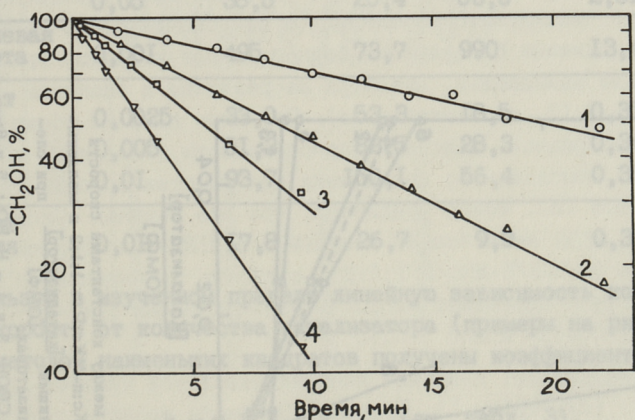


Рис. 3. Зависимость содержания оксиметильных групп от продолжительности реакции при молярных соотношениях:

- 1 и 2 - ДМ-о-Кр:Р:С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООН = 1:2:0,005;  
 3 и 4 - ДМ-о-Кр:Р:Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> = 1:2:0,02;  
 1 и 3 - о-оксиметильные группы;  
 2 и 4 - п-оксиметильные группы.

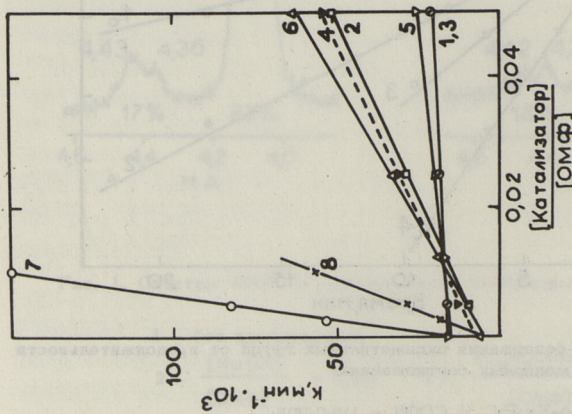


Рис. 4. Зависимость между константами скорости реакции  $o\text{-MKC} : p\text{-MKC} : R = 1:1:2$  и молярными соотношениями [катализатор] при следующих катализаторах: 1 и 2 -  $C_6H_5COOH$ ; 3 и 4 -  $H_2BO_3$ ; 5 и 6 -  $NaOH$ ; 7 и 8 -  $Zr(Sn_3COO)_2$ ; 1,3,5 и 7 -  $o\text{-MKC}$ ; 2,4,6 и 8 -  $p\text{-MKC}$ .

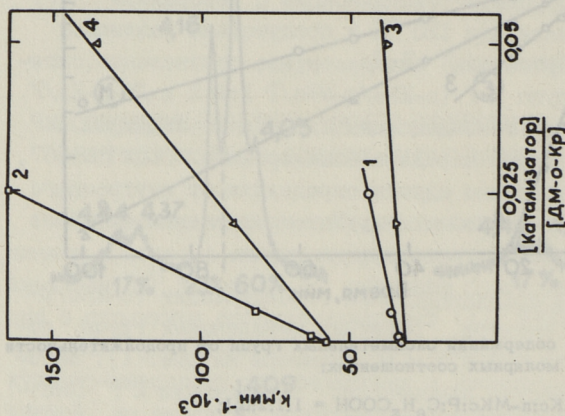


Рис. 5. Зависимость между константами скорости реакции  $DM\text{-}o\text{-Kr} : P = 1:2$  и молярными соотношениями [катализатор] при катализаторах: 1 и 2 -  $C_6H_5COOH$ ; 3 и 4 -  $NaOH$ ; 1 и 3 -  $o\text{-оксиметильные}$  группы; 2 и 4 -  $p\text{-оксиметильные}$  группы.

Т а б л и ц а I  
 Результаты соконденсации смеси 6-оксиметил-2,4-ди-  
 метилфенола и 4-оксиметил-2,6-диметилфенола с  
 резорцином (1:1:2) в присутствии различных  
 катализаторов

Катализатор	Молярное соотношение катализатора ОМФ	Константа скорости конденсации ОМ групп, $\text{мин}^{-1} \cdot 10^3$			
		$k_{\text{общая}}$	$k_{\text{о-МКс}}$	$k_{\text{п-МКс}}$	$\frac{k_{\text{п-МКс}}}{k_{\text{о-МКс}}}$
-	0	10,5	15,8	5,8	0,37
Бензойная кислота	0,005	12,4	16,5	9,1	0,55
	0,025	23,1	18,2	28,3	1,55
	0,05	37,5	20,4	51,3	2,51
Борная кислота	0,005	14,4	16,9	12,4	0,73
	0,025	24,5	18,5	31,5	1,70
	0,05	38,5	20,4	53,3	2,61
Щавелевая кислота	0,001	495	73,7	990	13,4
Ацетат цинка	0,0025	33,0	53,3	18,5	0,35
	0,005	51,3	82,5	28,3	0,34
	0,01	93,7	150,1	56,4	0,38
Ацетат магния	0,01	17,8	26,7	9,9	0,37

Используя в изученном пределе линейную зависимость константы скорости от количества катализатора (примеры на рис. 4 и 5), методом наименьших квадратов получены коэффициенты уравнения

$$k = a [c] + k_0 \quad (\text{см. табл. 3}),$$

где  $[c]$  - количество катализатора в молях на I моль оксиметилфенола (ОМФ);

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

$a$  - константа.

Т а б л и ц а 2

Результаты соконденсации 4,6-диоксиметил-2-метил-фенола с резорцином (1:2) в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Молярное соотношение катализатор	Константа скорости конденсации ОМ групп, $\text{мин}^{-1} \cdot 10^3$			
		$k_{\text{общая}}$	$k_{\text{о-CH}_2\text{OH}}$	$k_{\text{п-CH}_2\text{OH}}$	$\frac{k_{\text{п-CH}_2\text{OH}}}{k_{\text{о-CH}_2\text{OH}}}$
-	0	42,0	32,2	57,8	1,80
Бензойная кислота	0,001	44,7	33,0	63,0	1,91
	0,005	55,5	35,5	81,5	2,30
	0,025	110,0	43,9	165	3,76
Ацетат цинка	0,01	165,0	123,7	223,6	1,81
Ацетат магния	0,01	67,3	55,5	99,0	1,78

Из полученных данных явно вытекает преимущественное влияние кислотного катализатора на соконденсацию пара-ОМ-групп. Влияние бензойной и борной кислот является приблизительно одинаковым, несмотря на различие в значении  $pK_a$  (4,18 и 9,12 соответственно). При этом нами не обнаружено своеобразного действия борной кислоты вследствие образования комплексного соединения при участии орто-ОМ-группы и бора [8]. Можно убедиться, что уже начиная с количества 0,0108 моля борной кислоты и 0,0129 моля бензойной кислоты (о-МКс/П-МКс/Р 1:1:2) скорость соконденсации пара-ОМ-групп превышает скорость соконденсации орто-ОМ-групп (NaOH 0,0107 молей [3]).

Заслуживает внимания влияние щавелевой кислоты ( $pK_a = 1,27$ ) (см. табл. 1). Только 0,001 моля кислоты способна менять соотношение констант скоростей конденсации пара- и орто-оксиметильных групп в 36 раз.

Из таблицы 3 и наших предыдущих данных [3] выясняется, что влияние кислотного и щелочного катализаторов на относительную реакционную способность орто- и пара-ОМ-групп выражено в большей мере, если эти группы находятся в одном со-

Коэффициенты уравнения  $K = a[S] + K_0$ , выражающие зависимость константы скорости от количества катализатора

Система	Катализатор	ОМФ	Коэффициенты уравнения		Коэффициент корреляции
			a	$K_0$	
o-МКс/п-МКс/Р 1:1:2	Бензойная кислота	ОМФ <sub>общ.</sub>	544,8	9,98	0,9992
		o-СН <sub>2</sub> ОН	90,0	15,93	0,9987
		п-СН <sub>2</sub> ОН	921,3	5,20	0,9996
o-МКс/п-МКс/Р 1:1:2	Борная кислота	ОМФ <sub>общ.</sub>	549,3	10,99	0,9992
		o-СН <sub>2</sub> ОН	87,10	16,16	0,9890
		п-СН <sub>2</sub> ОН	938,4	6,98	0,9987
o-МКс/п-МКс/Р 1:1:2	Ацетат цинка	ОМФ <sub>общ.</sub>	8252,6	11,02	0,9995
		o-СН <sub>2</sub> ОН	13290,3	17,28	0,9994
		п-СН <sub>2</sub> ОН	5026,3	5,26	0,9979
DM-o-Kp/P 1:2	Бензойная кислота	ОМФ <sub>общ.</sub>	2720,0	41,96	0,9999
		o-СН <sub>2</sub> ОН	456,1	32,62	0,9967
		п-СН <sub>2</sub> ОН	4257,9	58,83	0,9997

единении (ДМ-о-Кр), а не отдельно (о-Мкс/п-Мкс I:I). Это приводит к тому, что только в случае ДМ-о-Кр выражается более эффективное влияние слабого кислотного катализатора (бензойной кислоты) по сравнению со щелочным.

Преимущественное влияние кислотного и щелочного катализаторов на реакционную способность пара-ОМ-групп является закономерным, исходя из механизма электрофильного замещения в Р. Образовавшиеся промежуточные частицы — оксибензиловый катион или диполь и нуклеофильный реагент с электроотрицательным углеродом являются резонансными гибридами соответствующих хинонметидных структур. Известным является большая стабильность пара-хинонметидных структур [9] и более выгодное перераспределение электронной плотности при участии пара-положения.

При некаталитической реакции (о-Мкс/п/Мкс/Р) преимущественная конденсация орто-ОМ-групп связана с образованием более прочной внутримолекулярной водородной связи между фенольной гидроксильной группой и кислородом орто-ОМ-группы, приводящей к дополнительной поляризации в ОМ-группе [3]. Эффективными катализаторами реакции соконденсации ОМ-групп с Р являются ионы двухвалентных металлов (см. табл. 1-3). Их каталитическое действие заключается в образовании хелатных комплексов.

Образующаяся замещением в фенольной гидроксильной группе водорода металлом ковалентная связь обуславливает значительное повышение скорости реакции.

Дополнительно образующаяся между ионом металла и кислородом ОМ группы координационная связь аналогично водородной связи является более прочной в случае внутримолекулярной связи по сравнению с межмолекулярной. Это значит, что роль водородной связи в молекулярном комплексе и координационной связи в хелатном комплексе в равной мере отражается на относительной реакционной способности ОМ-групп. Этим объясняется, что соотношение констант скоростей соконденсации пара- и орто-ОМ-групп является равным при некаталитической реакции и при реакции в присутствии ацетатов цинка и магния. Однако в обоих случаях это соотношение зависит от того, находятся ли пара- и орто-ОМ-группы в одном или в разных соединениях. Следовательно, при каталитической соконденсации в расплаве



оксиметильных групп одноатомных фенолов с резорцином относительная реакционная способность орто- и пара-групп может меняться только в пользу последних.

### В ы в о д ы

1. Исследована реакция соконденсации некоторых оксиметилфенолов с резорцином в расплаве в присутствии различных катализаторов.

2. Основой для сравнения реакционных способностей орто- и пара-оксиметильных групп являлись константы скорости первого порядка в отношении оксиметильных групп и их линейная зависимость от количества катализаторов.

3. Показано, что при электрофильном замещении в резорцине кислотные и щелочные катализаторы преимущественно влияют на реакционную способность оксибензильного катиона пара-оксиметильной группы.

4. Эффективное влияние ионов двухвалентных металлов на скорость соконденсации оксиметильных групп с резорцином объясняется образованием хелатных комплексов.

5. Одинаковое соотношение скоростей соконденсации пара- и орто-оксиметильных групп в некаталитической реакции и в присутствии двухвалентных металлов обусловлено большей прочностью внутримолекулярной по сравнению с межмолекулярной водородной связью в молекулярном комплексе или координационной связью в хелатном комплексе.

### Л и т е р а т у р а

1. Липпмаа Х., Вялимяе Т., Кристьянсон П. ПХ-ЯМР  $^{13}\text{C}$  анализ фенолрезорциноформальдегидных смол // Изв. АН ЭССР. - 1984. - 33. - С. 262-271.

2. Кристьянсон П.Г., Кёзель А.Ф., Саул А.Н. Соконденсация оксиметильных производных метилфенолов с резорцинами // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1985. - № 607. - С. 27-40.

3. Кристьянсон П.Г., Кёзель А.Ф. Соконденсация оксиметилфенолов и резорцинов в присутствии щелочного катализатора // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1986. - № 631. - С. 3-12.

4. Y e d d a n a p a l l i L.M., F r a n c i s D.I. Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol // Makromol. Chem. - 1962. - 55. P. 74-86.

5. F r a n c i s D.I., Y e d d a n a p a l l i L.M. Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensations of di- and tri-methylol phenols by themselves and with phenol // Makromol. Chem. - 1969. - 125.-P. 119-125.

6. J o n e s R.T. The condensation of trimethylol-phenol // J. Polymer Science. - 1983. - 21.-P. 1801-1807.

7. A b e I., I t o T. Interaction of phenol-HCHO resins with wood components III. The effect of NaOH on the curing reaction of the resol models // Mokuzai Gakkaishi. - 1977. - 23.-P. 682-689.

8. P e e r H.G. The reaction of phenol with formaldehyde III. Selective hydroxymethylation of phenols of the ortho-position // Rec. trav. chim. - 1960. - 79.-P. 825-835.

9. M a r c h I. Advanced organic chemistry. Reactions, mechanism and structure. 2nd. ed. - N.Y.: McGraw-Hill, 1977. - P.464.

P. Christjanson, A. Koosel

Cocondensation of Resorcinol with Hydroxymethylphenols  
in the Presence of Various Catalysts

Abstract

Cocondensation reaction of 6-hydroxymethyl-2,4-dimethylphenol, 4-hydroxymethyl-2,6-dimethylphenol and 4,6-dihydroxymethyl-2-methylphenol with resorcinol in the melt has been studied using various catalysts ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2$ ). Relative reactivity of the ortho- and para-hydroxymethyl groups in the reaction with resorcinol has been evaluated by comparing the first order rate constants and the effect of the catalyst amount.

$\text{NaOH}$  and acids used enhance mainly the reactivity of the intermediate para-hydroxymethyl cation. Substantial rise in the condensation rate is observed in the presence of divalent metal ions. At the same time, the ratio of the rate constants for para- and ortho- $\text{CH}_2\text{OH}$  groups remains constant.

УДК 542.953:547.466.3+547.561

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

## РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XXII

Исследование реакции одноатомных фенолов с  
N-оксиметилкапролактамом в присутствии  
кислотного катализатора

При реакции N-оксиметилкапролактама (МКЛ) с фенолами амидометилирующим реагентом является равновесная смесь, состоящая из МКЛ и образовавшегося из него диметиленового эфира (ЭКЛ) [1]. Реакция амидометилирования в присутствии кислотного катализатора заключается в электрофильной атаке амидометилкарбониевым катионом электроотрицательного углерода фенольного диполя [2]. Источниками образования этого катиона могут быть как ЭКЛ, так и МКЛ. Различная реакционная способность нуклеофильного партнера (резорцины, одноатомные фенолы, капролактамы) определяет содержание в продукте соответствующих несимметричных ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Kl}$ ) или симметричных (метиленидикапролактамы - МДКЛ) метиленовых производных [1]. В присутствии кислотного катализатора (HCl) полностью исключается образование поликонденсатов резорцинов ( $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}-$ ), имеющих место при некаталитической реакции МКЛ с резорцинами [2]. В зависимости от соотношения исходных компонентов образуется продукт с различным соотношением одно-, дву- и трехзамещенных резорцинов ( $\text{Ar}-[\text{CH}_2-\text{Kl}]_n$ ) [3].

На примере п-крезола показано, что в случае одноатомных фенолов, ввиду их более низкого нуклеофильного потенциала, уменьшается степень амидометилирования, что, в свою очередь, приводит к увеличению содержания МДКЛ в продуктах [1, 4]. Необходимость применения HCl для получения

максимального выхода продуктов амидометилирования также подтверждается полным (в присутствии  $\text{NaOH}$ ) [5] или частичным (в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) [6] разложением МКЛ с одновременным образованием поликонденсатов соответствующих фенолов [4, 5] или частичным выделением формальдегида [6].

Исходя из вышесказанного, представляет интерес более подробное изучение реакции МКЛ в присутствии  $\text{HCl}$  с одноатомными фенолами, имеющими в ароматическом кольце из-за присутствия метильных групп углеродные атомы с различной электроотрицательностью. Несомненно, предпосылкой такого подхода являлась различная реакционная способность к формальдегиду фенолов, имеющих метильные [7] или оксиметильные [8] заместители в различных положениях ароматического кольца.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли МКЛ, полученный из капролактама и формалина, и перекристаллизованный из этилового эфира (содержание связанного формальдегида 6,87 мг экв/г, т.пл. 67,3 °C), очищенный по известной методике *p*-крезол (*p*-Кр) (т.пл. 34,5 °C), перекристаллизованный из гексана *o*-крезол (*o*-Кр) (т.пл. 31,0 °C), высушенные в вакууме 2,4-диметилфенол (2,4-ДМФ) (The British Drug Houses Ltd.), 2,5-диметилфенол (2,5-ДМФ) (Schuchardt Munchen, т.пл. 74,5 °C), 2,6-диметилфенол (2,6-ДМФ) (Koch-Light Laboratories Ltd., т.пл. 41,0 °C), 3,4-диметилфенол (3,4-ДМФ) (Merck-Schuchardt, т.пл. 63,0 °C).

Опыты проводили в расплаве исходных компонентов при 80 °C и молярном соотношении фенол:МКЛ:  $\text{HCl}$  = 1:1:0,001 (в некоторых случаях также 1:2:0,002). Состав реакционных смесей в ходе реакции определяли спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  (спектрометр TESLA BS -567, 100 MHz). Характерные химические сдвиги протонов метиленовых групп в различных соединениях определяли от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана в растворе дейтерированных хлороформа, пиридина или ацетона.

Содержание метиленовых групп в различном окружении было рассчитано из интегралов соответствующих сигналов.

При обработке реакционных продуктов (в основном 1:1:0,001) различными растворителями выкристаллизовывали не-

которые чистые соединения, которые характеризовали температурой плавления и химическими сдвигами в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ .

Монозамещенное производное 2,6-ДМФ выделили выкристаллизацией из ацетона (т. пл.  $133,0^\circ\text{C}$ ), а 2,4-ДМФ из этилового эфира (т. пл.  $124,0^\circ\text{C}$ ). Монозамещенное производное п-крезола выкристаллизовали также из этилового эфира (т.пл.  $102,5^\circ\text{C}$ ). Орто-монозамещенное производное о-Кр выкристаллизовывается при растворении в метаноле (т. пл.  $135,5^\circ\text{C}$ ). Из растворимой в метаноле части при последующей обработке бензолом получили в виде кристаллов пара-монозамещенное производное о-Кр (т.пл.  $149,5^\circ\text{C}$ ). Из продукта реакции 2,5-ДМФ при добавлении ацетона в осадок выпадает пара-монозамещенное производное (т.пл.  $183,5^\circ\text{C}$ ). При обработке продуктов реакции 3,4-ДМФ:МКЛ:НСI = 1:1:0,001 и 1:2:0,002 этиловым эфиром нерастворимая часть в первом случае составляет замещенное в положении 2 производное (т. пл.  $182,0^\circ\text{C}$ ) и во втором случае концентрат двузамещенного производного.

Проведен также опыт конденсации монозамещенного производного п-Кр с МКЛ в присутствии НСI (молярное соотношение 1:1:0,001).

Результаты и обсуждение. Результаты реакции МКЛ с различными фенолами оценивались по изменению распределения метиленовой группы между соединениями в ходе реакций. Спектры реакционных смесей после 5-минутного реагирования позволяют заключить, что первичной и самой быстрой реакцией является достижение равновесия между МКЛ и ЭКЛ. По спектрам в пиридине ( $^1\text{H}$  сигналы МКЛ - 5,10 м.д. и ЭКЛ - 4,88 м.д.) доля ЭКЛ независимо от исходного фенола составляет 54-58%. В ходе реакции соотношение между ЭКЛ и МКЛ несколько сдвигается в сторону последнего, и тем быстрее, чем выше реакционная способность фенола.

При полном реагировании МКЛ и ЭКЛ получают продукты реакции, содержащие капролактамометильные производные фенола ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{KL}$ ), МДКЛ и непрореагировавший фенол. Отсутствие в спектрах сигналов, характерных для оксиметильных, диметиленэфирных и метиленовых производных фенолов является доказательством выделения из реакционной смеси количества формальдегида, эквивалентного МДКЛ.

Для определения состава Ar-CH<sub>2</sub>-Kл полезным оказалось снятие спектров в нескольких растворителях, в основном в дейтерированных пиридине и хлороформе (см. табл. I).

Т а б л и ц а I

<sup>1</sup>H химические сдвиги метиленовой группы несимметричных метиленовых производных капролактама и фенолов

Фенол	Соединение	<sup>1</sup> H химический сдвиг, м.д.		
		C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
2,6-DMФ	монозамещенное	4,52	4,36	4,33
2,4-DMФ	монозамещенное	4,35	4,31	4,30
п-Кр	монозамещенное	4,53	4,32	4,32
	двузамещенное	4,56	4,42	4,40
о-Кр	орто-монозамещенное	4,38	4,35	4,35
	пара-монозамещенное	4,51	4,39	4,35
	двузамещенное	ж); ж)	4,31; ж)	4,33; ж)
2,5-DMФ	орто-монозамещенное	4,54	4,48	4,46
	пара-монозамещенное	4,57	4,45	4,39
	двузамещенное	4,60	4,53	4,44
		4,66	ж)	4,53
3,4-DMФ	2-замещенное	4,92	4,57	4,57
	6-замещенное	4,49	4,30	4,29
	двузамещенное	4,90	4,71	4,64
		4,44	4,36	4,35

\*) Перекрывается сигналами от монозамещенных соединений.

Характерным для всех присутствующих соединений является сигнал от метиленовой группы 4,35-4,66 м.д. в пиридине и 4,30-4,53 м.д. в CDCl<sub>3</sub>. При этом пределы сигналов орто- и пара-замещения частично перекрываются (в пиридине соответственно 4,35-4,56 м.д. и 4,51-4,66 м.д.). Исключение составляет сигнал от 2-замещенного 3,4-DMФ (в пиридине 4,92 и 4,90 м.д.). Расположение капролактамометильной группы между OH-группой, с одной стороны, и двумя CH<sub>2</sub>-группами, с другой, очевидно, создает условия для такого большого сдвига. Целесообразность применения спектров, снятых в различных растворителях, для определения в продукте соотношения орто- и пара-замещенных

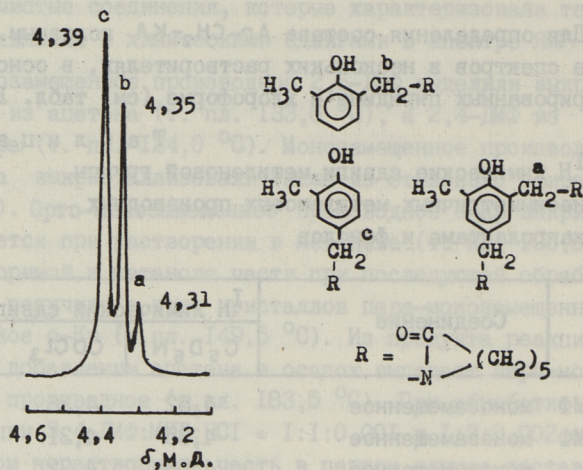


Рис. 1. Характерная часть спектра ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов реакции:  
 о-Кр:МКЛ:НСІ = 1:1:0,001 (24 ч, 80°C) в  $\text{CDCl}_3$ .

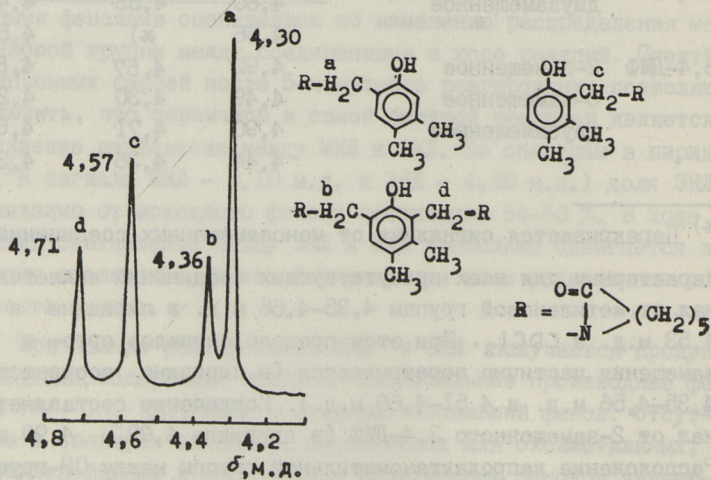


Рис. 2. Характерная часть спектра ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов реакции:  
 3,4-ДМФ:МКЛ:НСІ = 1:1:0,001 (12 ч, 80°C) в  $\text{CDCl}_3$ .



или моно- и двузамещенных производных видна из таблицы I. Например, в случае о-Кр количество орто- и пара-замещенных производных лучше определять из спектра в пиридине. А по одному сигналу в  $\text{CDCl}_3$ , характерному для двузамещенного производного, оценивается соотношение моно- и двузамещенных соединений (см. рис. 1). Различие в химических сдвигах, например, в  $\text{CDCl}_3$ , (рис. 2) позволяет определить содержание двух различных орто-монозамещенных производных, а также содержание двузамещенного производного в продукте с 3,4-ДМФ.

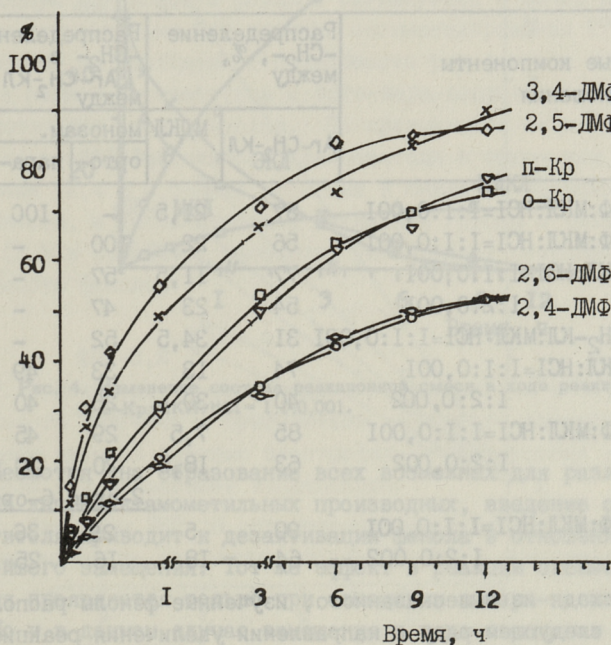


Рис. 3. Изменение содержания капролактамометильных производных фенолов в ходе реакции.

По распределению метиленовой группы между различными соединениями определяется состав реакционных продуктов (см. табл. 2). Различная скорость образования капролактамометильных производных (см. рис. 3) является признаком неодинаковой реакционной способности использованных фенолов. Доля парал-

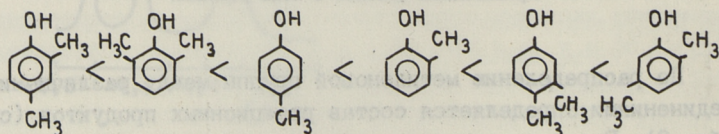
лельно протекающей реакции amidометилирования капролактама (в качестве примера на рис. 4 опыт с о-Кр) зависит от реакционной способности фенола, т.е. чем больше последняя, тем меньше образуется МДКЛ (см. табл. 2). Скорость исчезновения из реакционной смеси amidометилирующих реагентов (в основном МКЛ+ЭКЛ) по закономерности реакции второго порядка (см. рис. 5) в зависимости от фенольного компонента согласуется с приведенными на рис. 3 данными.

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов реакции

Исходные компоненты и соотношения	Распределение -СН <sub>2</sub> -, %, между		Распределение -СН <sub>2</sub> - в Ar-СН <sub>2</sub> -КЛ, %, между		
	Ar-СН <sub>2</sub> -КЛ	МДКЛ	монозам.		двузам.
			орто-	пара-	
2,6-ДМФ:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	57	21,5	-	100	-
2,4-ДМФ:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	56	22	100	-	-
п-Кр:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	77	11,5	57	-	43
1:2:0,001	54	23	47	-	53
п-Кр-СН <sub>2</sub> -КЛ:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	31	34,5	52	-	48
о-Кр:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	74	13	33	49	18
1:2:0,002	40	30	26	40	34
2,5-ДМФ:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	85	7,5	29	45	26
1:2:0,002	63	18,5	20	30	50
			2-орто 6-орто		
3,4-ДМФ:МКЛ:НСИ=1:1:0,001	90	5	25	36	39
1:2:0,002	64	18	16	25	59

Исходя из вышесказанного, изученные фенолы располагаются в следующем ряду в направлении увеличения реакционной способности в реакции amidометилирования с МКЛ:



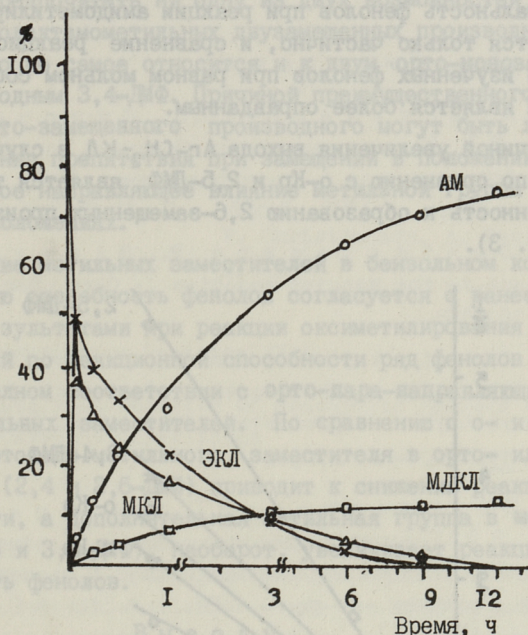


Рис. 4. Изменение состава реакционной смеси в ходе реакции  
 $o\text{-Кр}:\text{МКЛ}:\text{HCl} = 1:1:0,001$ .

Несмотря на образование всех возможных для различных фенолов капролактамометильных производных, введение одного заместителя приводит к дезактивации фенола в отношении дальнейшего замещения. Тот же эффект в реакции оксиметилирования проявляется только при замещении в пара-положении [8]. Но и в данном случае замещение в пара-положении по сравнению с орто-положением приводит к большей дезактивации фенола. Это выражается (см. табл. 2) присутствием в продуктах реакций большего количества 2,6-замещенных производных (п-Кр и 3,4-ДМФ) по сравнению с 2,4-замещенными производными (о-Кр и 2,5-ДМФ). Дезактивация фенольного кольца приводит к тому, что преобладающей становится реакция амидометилирования капролактама при введении второго моля МКЛ, и в лучшем случае только около 0,4 моля от МКЛ дополнительно связывается в фенол (при п-Кр-CH<sub>2</sub>-КЛ:МКЛ:HCl =

=1:1:0,001 - 0,31 моля) (см. табл. 2). Это значит, что дву-функциональность фенолов при реакции амидометилирования реализуется только частично, и сравнение реакционной способности изученных фенолов при равном мольном соотношении их с МКЛ является более оправданным.

Причиной увеличения выхода  $Ag-CH_2-KL$  в случае *p*-Кр и 3,4-ДМФ по сравнению с *o*-Кр и 2,5-ДМФ является также большая склонность к образованию 2,6-замещенных производных (см. рис. 3).

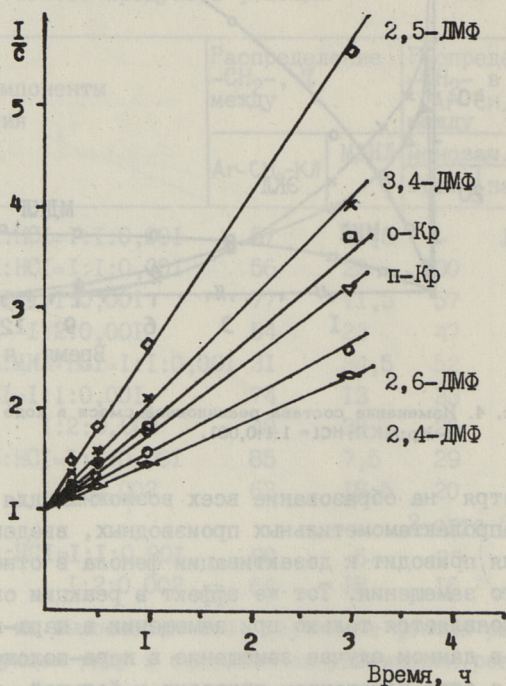


Рис. 5. Изменение содержания амидометилирующих реагентов в ходе реакции.

Аналогично реакции оксиметилирования [8] замещение в пара-положение по сравнению с орто-положением предпочтительнее (*o*-Кр и 2,5-ДМФ). Это является причиной их большей реакционной способности по сравнению с *p*-Кр и 3,4-ДМФ (см. рис. 3 и 5). Установившееся постоянное соотношение *p/o*-за-

мещения (1,5:1) в ходе реакции (о-Кр и 2,5-ДМФ) дает основание не предпочитать ни одну из двух возможностей образования капролактамометильных двузамещенных производных этих фенолов. То же самое относится и к двум орто-монозамещенным производным 3,4-ДМФ. Причиной преимущественного образования 6-орто-замещенного производного могут быть либо пространственные препятствия при замещении в положении 2, либо различное направляющее влияние метильной группы в пара- или орто-положениях.

Влияние метильных заместителей в бензольном кольце на реакционную способность фенолов согласуется с ранее полученными результатами при реакции оксиметилирования [7]. Установленный по реакционной способности ряд фенолов находится в полном соответствии с орто-пара-направляющим действием метильных заместителей. По сравнению с о- и п-Кр введение второго метильного заместителя в орто- или пароположение (2,4 и 2,6-ДМФ) приводит к снижению реакционной способности, а дополнительная метильная группа в мета-положении (2,5 и 3,4-ДМФ), наоборот, увеличивает реакционную способность фенолов.

### В ы в о д ы

1. Применение N-оксиметилкапролактама как монофункционального реагента в присутствии кислотного катализатора позволяет изучать реакцию электрофильного замещения в кольце фенола без дальнейшей конденсации.

2. Анализом ЯМР  $^1\text{H}$  определено распределение метиленовой группы между различными соединениями в ходе реакции.

3. Продуктами реакции являются капролактамометильные производные фенола и N,N'-метилендикапролактама, соотношение которых зависит от реакционной способности фенола.

4. Показано влияние количества и расположения метильных заместителей на реакционную способность отдельных положений фенолов.

5. Установлено дезактивирующее действие капролактамометильной группы на дальнейшее замещение в фенолах.

6. Показано предпочтительное замещение в пара-положение по сравнению с орто-положением, а также преимуществен-

ное образование 2,6-производных по сравнению с 2,4-производными.

### Л и т е р а т у р а

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

2. C h r i s t j a n s o n P., S i i m e r K. Use of lactams in the Mannich reaction // Chem. Scr. - 1981. - 18. - P. 163-168.

3. C h r i s t j a n s o n P., A r r o Z., S u u r p e r e A. Study on the reaction of resorcinols with N-hydroxymethyl- $\epsilon$ -caprolactam // J. Adhes. Soc. Jap. - 1981. - 17. - P. 27-30.

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

5. С и й м е р К.Ю., К р и с т ь я н с о н П.Г. Реакция амидометилирования. Сообщение XIII. Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил- $\epsilon$ -капролактамом в присутствии щелочи // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1977. - № 427. - С. 21-30.

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

7. S p r u n g M.M. Reactivity of phenols toward formaldehyde. // J. Amer. Chem. Soc. - 1941. - 63. - P. 334-343.

8. A l d e r s l e y J.W., H o p e P. A study of the methylation of phenol using gel permeation chromatography // Angew. Makromol. Chem. - 1972. - 24. - P. 137-153.

P. Christjanson, A. Suurpere,  
Z. Arro

## Amidomethylation Reaction XXII

### Acid-Catalyzed Reaction of Monohydric Phenols with N-Hydroxymethylcaprolactam

#### Abstract

The use of N-hydroxymethylcaprolactam as a mono-functional reagent enables to study the acid-catalyzed reaction of electrophilic substitution in phenolic ring with no further condensation. Methylene-caprolactam derivatives of phenol and N,N'-methylenedicaprolactam are formed as reaction products. The effect of the number and the position of methyl substituents on the reactivity of different sites in the phenolic rings is described. It was found that methylene-caprolactam substitution deactivates the remaining positions in the rings. Substitution into para-position is preferred. The amount of 2,6-isomer exceeds that of 2,4-isomer in the case of double substitution.

Ю.-А.А. Старкопф

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ РЕЗОРЦИНОВЫХ  
И АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВЫХ КЛЕЕВ

При разработке и применении новых клеев особое значение имеет исследование твердой стадии отверждения. Протекание различных процессов отверждения приводит к формированию окончательных физико-механических свойств клея. В твердом клее продолжают протекать все основные химические реакции, имевшие место и в жидком клее, но их глубина и удельное значение зависит как от степени превращений в ранних стадиях, так и условий отверждения. Различными методами анализа (химический анализ, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  твердого тела и др.) доказано, что в ходе отверждения в твердой стадии в химической структуре фенольных и резорциновых клеев происходят значительные изменения. Сравнивая с жидкой стадией отверждения, химические превращения в твердом клее относительно малые, но они приводят к значительному росту молекулярной массы и прочности полимера. Начиная с перехода в твердое состояние, то есть с момента гелеобразования, в ходе отверждения происходит резкое изменение таких физико-механических показателей клея, как его прочность, упругость, усадка, потеря веса и др. В данной работе на основе измерений физико-механических показателей исследовано протекание отверждения разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев в течение двух лет в различных условиях выдержки. Используемые данные частично опубликованы в литературе [1].

Экспериментальная часть. Для исследований было выбрано 8 марок разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев. Опыты проводились на отлитых объемных образцах. На кубиках (20x20x20 мм) определили потерю веса и прочность при сдвиге



и сжатию, а на цилиндрах ( $\varnothing$  16 мм,  $L_0 = 160$  мм) потерю веса и линейную усадку. Образцы высвободили из форм после 24-часового отверждения при комнатных условиях. В возрасте 7 суток часть из образцов поместили в воздушный термостат при температуре  $+60^\circ\text{C}$ . При опытах с клеем ДФК-14 часть образцов сразу после 24-часового отверждения в формах поместили в воздушный термостат при температуре  $+60$  и  $+100^\circ\text{C}$ , часть поместили в воду, а остальные выдерживали при комнатных условиях. Для устранения растрескивания образцов использовали сравнительно большую степень наполнения. Состав наполнителя был одинаковым для всех клеев: на 100 в.ч. смолы добавляли 90 в.ч. гипса и 10 в.ч. алюминиевой пудры. Для клея ДФК-14 был дополнительно применен и другой вариант: 12 в.ч. древесной муки на 100 в.ч. смолы.

Результаты и обсуждение. На рисунке I представлены данные об усадке, потере веса и прочности при сдвиге в течение двух лет отверждения. Полученные кривые типичны для фенольных и резорциновых клеев, все измеряемые величины приближаются к своим окончательным значениям [1-5]. Характерной является и линейная зависимость между потерей веса и усадкой клея [4, 5]. В идеальном случае, когда уменьшение объема образца при усадке клея точно равно объему улетучивающегося растворителя, между потерей веса и усадкой существует следующая зависимость:

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \gamma \left(1 - \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3\right), \quad (I)$$

где  $\frac{\Delta G}{G_0}$  - потеря веса;  
 $\frac{\Delta L}{L_0}$  - линейная усадка;  
 $\gamma$  - удельный вес улетучивающегося растворителя.

Учитывая относительно малые значения линейной усадки  $\frac{\Delta L}{L_0}$ , уравнение (I) в первом приближении можно выразить в виде:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3\gamma} \frac{\Delta G}{G_0}. \quad (2)$$

Вследствие очень быстрого протекания процессов в начальной стадии эксперимента трудно одновременно определить начальный вес  $G_0$  и начальную длину образца  $L_0$ . По этой причине экспериментальные кривые несколько отодвинуты относи-

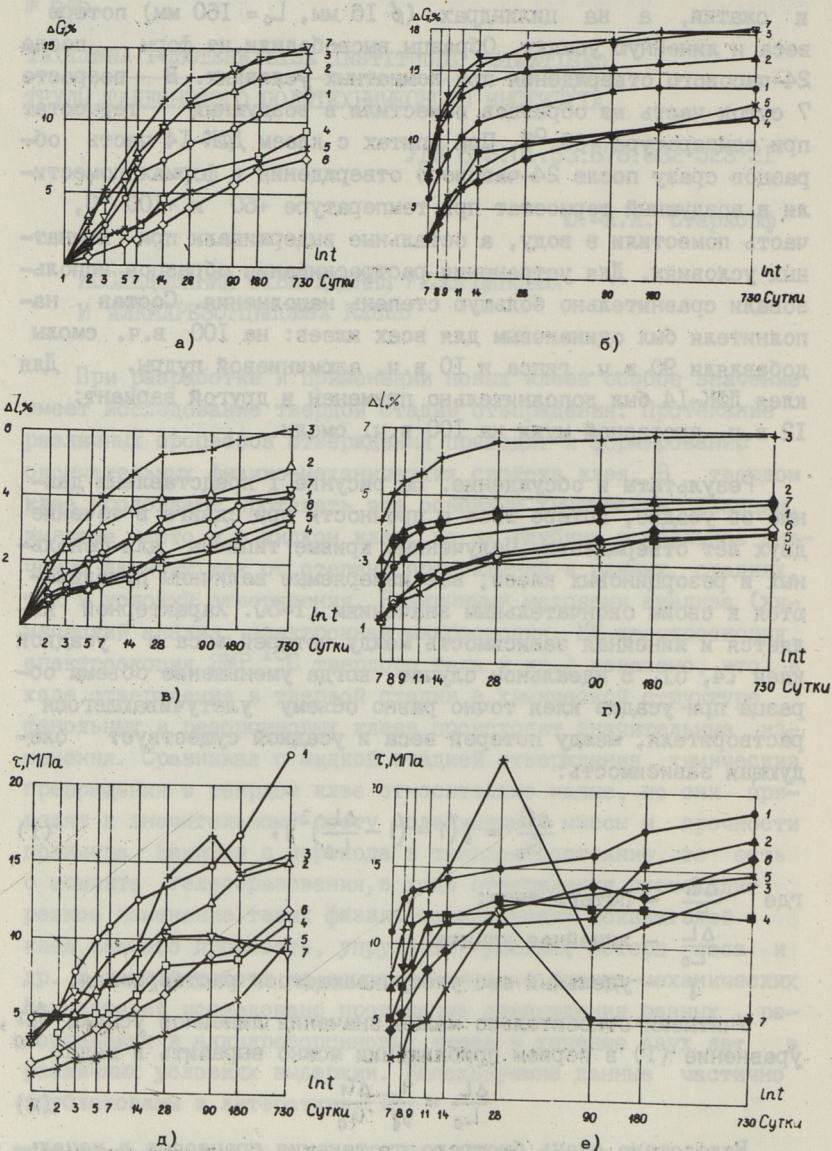


Рис. 1. Протекание отверждения во времени разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев:  
 а, б - изменение потери веса, в, г - изменение усадки; д, е - изменение прочности при сдвиге; а, в, д - отверждение при 20°С; б, г, е - отверждение при 60°С.

тельно начала координат (рис. 2), целесообразно использовать более точные уравнения с соответствующими поправками

$$1 - \frac{\Delta G}{G_0} = a + b \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 \quad (3)$$

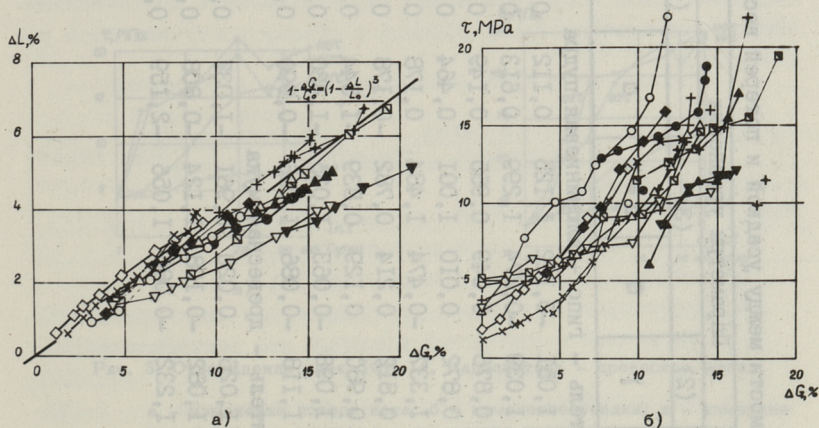
и

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b \frac{\Delta G}{G_0} \quad (4)$$

В случае применения уравнения (3), поправка начального веса выразится в виде

$$\frac{\Delta G_0}{G_0} = \frac{1 - (a + b)}{b} \quad (5)$$

Результаты расчетов по формулам (1)–(4) для исследованных клеев представлены в таблице I. В наших условиях, при от-



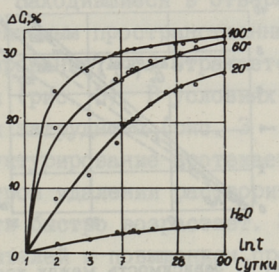
- 20° 60°
1. ○ ● ФР-12
  2. △ ▲ АЭРОДУК-185
  3. + + ДФК-1А
  4. □ ■ ДФК-4Л
  5. × × ДФК-11
  6. ◇ ◆ ДФК-4
  7. ▽ ▼ ДФК-9
  8. ▣ ▤ ДФК-14

в)

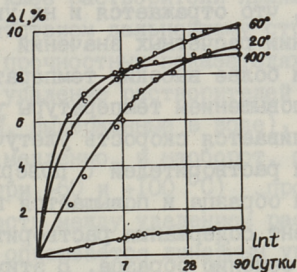
Рис. 2. Зависимость усадки и прочности при сдвиге от потери веса:  
а - усадка-потеря веса; б - прочность при сдвиге-потере веса;  
в - обозначения на рис. 1 и 2.

## Характеристики зависимости между усадкой и потерей веса

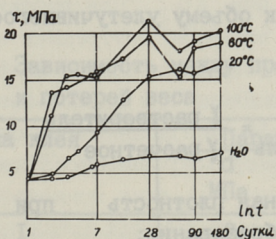
Марка клея	t °C	Параметры уравнения						Средний удельный вес раст-ворителей, г/см <sup>3</sup>	Расчетная максимальная потеря веса, ΔG макс., %	
		(1)		(2)		(3)				(4)
		γ	γ	α	b = γ	α	b			
Наполнитель - гипс + алюминиевая пудра										
ФР-12	20, 60	1,090	1,051	-0,122	1,125	0,112	0,306	1,089	Нет данных	
Аэродукс-185	20, 60	1,084	1,039	-0,274	1,299	0,613	0,272	1,227	Нет данных	
ДФК-1А	20, 60	0,926	0,876	0,049	0,955	0,149	0,369	0,903	0,916	
ДФК-4	20,60	0,878	0,872	0,010	1,001	0,464	0,323	1,032	0,978	
ДФК-9	20, 60	1,392	1,337	-0,474	1,484	0,178	0,237	1,406	0,912	
ДФК-11	20, 60	0,837	0,812	0,214	0,782	-0,178	0,438	0,761	0,982	
ДФК-14	20	1,041	0,980	0,129	0,839	-1,544	0,433	0,769	0,983	
ДФК-14	60	1,178	1,098	-0,063	1,035	-1,430	0,367	0,909	0,983	
ДФК-14	100	1,210	1,118	-0,086	1,056	-0,990	0,340	0,981	0,983	
Наполнитель - древесная мука										
ДФК-14	20	1,055	1,026	0,020	0,961	-1,037	0,390	0,853	0,983	
ДФК-14	60	1,182	1,082	-0,138	1,124	-0,808	0,337	0,988	0,983	
ДФК-14	100	1,339	1,232	-0,086	1,056	-2,159	0,342	0,974	0,983	



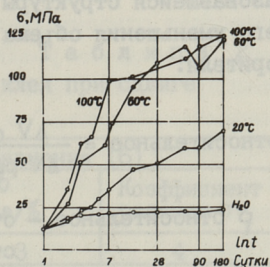
а)



б)



в)



г)

Рис. 3. Отверждение клея ДФК-14. Наполнитель - древесная мука:

а - изменение потери веса; б - изменение усадки; в - изменение прочности при сдвиге; г - изменение прочности при сжатии.

носителем малых значений  $\frac{\Delta L}{L_0}$ , кривые, описываемые уравнением (3), являются практически прямыми, и уравнения (3) и (4) описывают экспериментальные данные статистически одинаково хорошо (коэффициент корреляции 0,970-0,999, в среднем  $r = 0,990$ ). Из полученных данных видно, что при разных условиях отверждения удаление растворителей протекает с разной скоростью, но это мало влияет на соотношение усадки и потери веса. С повышением температуры отверждения при

одинаковых значениях потери веса наблюдается относительное уменьшение усадки (рис. 3 и 4), что отражается и на увеличении расчетных значений  $\gamma$  при более высоких температурах. С повышением температуры увеличивается скорость улетучивания растворителей с поверхности образца и повышается градиент содержания растворителей по сечению образца. В этих условиях граничные слои отверждаются быстрее и находятся в растянутом состоянии, а внутренние слои остаются сжатыми. Это ведет к снижению измеряемого значения усадки. Плотность образовавшейся структуры можно характеризовать соотношением общего уменьшения объема образца к объему улетучившегося растворителя:

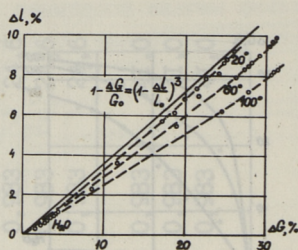


Рис. 4. Зависимость между усадкой и потерей веса для клея ДФК-14.

$$\rho \text{ относительное} = \frac{\Delta V \text{ общее}}{\Delta V \text{ растворитель}} = \frac{\gamma \text{ растворитель}}{\gamma \text{ расчетное}}, \quad (6)$$

где  $\rho$  относительное – относительная плотность при структурообразовании;

$\Delta V$  общее – изменение объема образца;

$\Delta V$  растворитель – объем улетучившегося растворителя;

$\gamma$  расчетный – расчетный удельный вес растворителя (по (3));

$\gamma$  растворитель – удельный вес растворителя.

Практическое применение уравнения (6) несколько усложнено. Обычно клеи содержат несколько растворителей (включая поликонденсационную воду) с равными объемными весами и скоростями улетучивания. Также нужно учитывать неточности определения  $\gamma$  расчетного. Полученные в таблице I результаты расчетов показали, что все исследованные клеи в отвержденном виде имеют относительно плотную структуру. Исключением является клей ДФК-9 с относительно менее плотной структурой.

Находившиеся в отвержденном клее растворители являются сильным пространственным препятствием дальнейшему структурированию, что отражается и на прочностных показателях клея (рис. 3). В условиях, когда удаление растворителей из клея затруднено (рис. 3 – образцы, выдержанные в воде), структурирование протекает очень медленно, и наоборот, при быстром удалении растворителей (при +60 и +100 °С) прочность быстро возрастает. Зависимость между удалением растворителей и повышением прочности описывается линейным уравнением

$$\tau = a + b \frac{\Delta G}{G_0}, \quad (7)$$

где  $\tau$  – прочность при сдвиге.

Т а б л и ц а 2

Зависимость между прочностью клея при сдвиге и потерей веса

Марка клея	Параметры уравнения (6)		
	a МПа	b МПа/%	Коэффициент корреляции r
I	2	3	4
Наполнитель – гипс + алюминиевая пудра			
ФР-12	4,98	0,971	0,927
Аэродукс-185	1,76	0,772	0,891
ДФК-1А	1,73	0,939	0,927
ДФК-4	1,12	1,191	0,994
ДФК-9	4,01	0,462	0,942
ДФК-11	-0,84	1,164	0,959
ДФК-14	3,21	0,764	0,969
Наполнитель – древесная мука			
ДФК-14	3,15	0,487	0,981

В таблице 2 представлены результаты расчетов по уравнению (7) для отдельных марок клеев. В расчетах одновременно учитывали результаты, полученные при +20 и +60 °С. Уравнение (7) достаточно хорошо описывает отверждение исследованных клеев. Значение коэффициента  $b$ , который характери-

зует повышение прочности в зависимости от количества улетучившихся растворителей, у всех клеев примерно одинаковое (около 1 МПа/%). Исключением является клей ДФК-9 ( $\nu=0,462$ ), относительно меньшая прочность которого объясняется его меньшей плотностью структурообразования (табл. 1).

В процессе структурирования уравнение (7) описывает в основном экранирующее влияние растворителя. Для образования взаимной связи молекулы полимера должны приблизиться на определенное расстояние, что затруднено из-за присутствия растворителей в твердом клее. При длительном хранении образцов, когда весь растворитель почти полностью удален из клея, расстояние молекул полимера достаточно малое, и оказывается возможным дополнительное структурирование. Это наглядно видно на рисунке 2, где при больших значениях  $\Delta G$  наблюдается некоторое отклонение от уравнения (7) — прочность  $\tau$  возрастает относительно больше, чем  $\Delta G$ . При высоких степенях отверждения увеличивается значение внутренних напряжений, что может привести к образованию трещин и падению прочности образца. Это и было отмечено при длительном хранении клеев ДФК-1А и ДФК-9 при +60 °С. Данные этих опытов не учитывались при расчете параметров уравнения (7) в таблице 2.

Потеря веса является не только результатом процессов сушки и улетучивания растворителей, определяемых диффузионным сопротивлением среды. До определенной степени отверждение протекает и в закрытом объеме, т.е. в условиях, при которых не происходит улетучивания растворителя. При этом по мере структурирования вытесняется часть растворителей (в том числе и малолетучие, например, этиленгликоль) из структуры клея. Этот процесс наглядно виден при отверждении клея в закрытых стеклянных пробирках. Через определенное время отверждения на поверхности образца появляются капли жидкости и образец отрывается от стекла. Протекание отверждения в закрытом объеме (в формах) не позволяет, в условиях нашего опыта, определить точные значения максимальной усадки и потери веса. Максимальные расчетные значения потери веса можно определить из рецептуры клея при условии, что все растворители улетучиваются полностью (табл. I). Соответствующие расчетные значения максимальной усадки можно определить по формуле (I).



## В ы в о д ы

1. На объемных образцах в течение двух лет исследовано отверждение разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев. Отверждение исследованных клеев имеет аналогичный характер.

2. Растворители имеют сильное экранирующее, затормаживающее влияние на структурирование клея.

3. Резорциновые и алкилрезорциновые клеи имеют высокую относительную плотность структурирования.

4. Усадка исследованных клеев определяется объемом улетучившихся растворителей.

5. Прочность исследованных клеев зависит линейно от количества улетучившихся растворителей.

## Л и т е р а т у р а

1. Старкопф Ю.А., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. Сравнительное исследование некоторых резорциновых и алкилрезорциновых клеев. Часть II. О некоторых свойствах резорциновых и алкилрезорциновых клеев в наполненном виде // Респ. науч. конф. "Синтез фенолформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения". - Таллин, 1971. - С. 69-73.

2. Фрейдин А.С., Шолохова А.Б., Вуба К.Т. Комплексное изучение процесса структурирования фенольно-формальдегидных клеев // Клеи и соединения на их основе // МДНПП, 1970. - С. 64-67.

3. Шолохова А.Б., Вуба К.Т. О когезионной прочности фенолформальдегидного клея КБ-3 // Респ. науч. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе". - Таллин, 1974. - С. 76-78.

4. Ауристе И.Н. Клеи из сланцевых алкилрезорциновых смол и возможности их применения в строительстве: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Таллин, 1969.

5. Вейдерма С.Х. Разработка клея для омоноличивания составных ячеисто-бетонных изделий при промышленном производстве: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Таллин, 1975.

J.-A. Starkopf

Study of the Curing Process of Resorcinolic and Alkylresorcinolic Adhesives

Abstract

Curing process of various resorcinolic and alkylresorcinolic adhesives has been studied during the 2-year period. Solvents in the curing adhesive have a screening and blocking effect on the structuration reactions. The shrinkage of the adhesives studied appears to be equal to the volume of volatiles. Gain in the strength values is proportional to the quantity of volatiles as well. The character of structuration is similar for resorcinolic and alkylresorcinolic adhesives.

Ю. А. Таннер, Л. А. Никитченко

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение XIV.

Структурные особенности пропитанной древесины березы в зависимости от режима модифицирования ее смолой ДФК-20

При оценке пригодности использования модифицированной древесины главным критерием являются ее механические свойства, в частности, предел прочности при сжатии вдоль волокон (ППСВВ) [1, 2].

В работе [1] представлены результаты исследования ППСВВ древесины березы, пропитанной смолой ДФК-20, при различных режимах модифицирования. Автор [1] установил, что процесс полимеризации смолы ДФК-20 продолжается и при комнатной температуре: ППСВВ через 48 дней выше показателя, измеренного через 2-2,5 ч после высокотемпературного отверждения. В связи с этим изучено влияние температуры, времени выдержки и высокотемпературного отверждения на величину ППСВВ. Были выбраны следующие режимы:  $T = 90, 100, 110$  °C;  $t = 0,5; 1,25$  и  $2$  ч; концентрации пропитывающих растворов 20 и 30 %. ППСВВ измерялся через 2-2,5 ч и 48 дней после высокотемпературного отверждения.

В представленной работе ставилась задача выяснить, каким образом режим модифицирования влияет на структуру клеточной стенки древесины, пропитанной растворами смолы ДФК-20 оптимальных концентраций.\*

Структурный анализ продольных и поперечных изломов материала проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа BS-300 [3] в лаборатории электронной микроскопии Таллинского политехнического института.

\* Образцы для структурного анализа были представлены сотрудником кафедры деревообработки Рийстоп М. А.

Характерными структурными особенностями для данной древесно-полимерной композиции являются фибриллирование клеточной стенки и ослабление физико-химических связей на границе S-M+P (рис. 1, а). При этом на продольных изломах обнажаются слои P, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> (рис. 1, б), макрофибриллы которых хорошо контрастированы модификатором и определяются по характерному направлению относительно оси клетки.

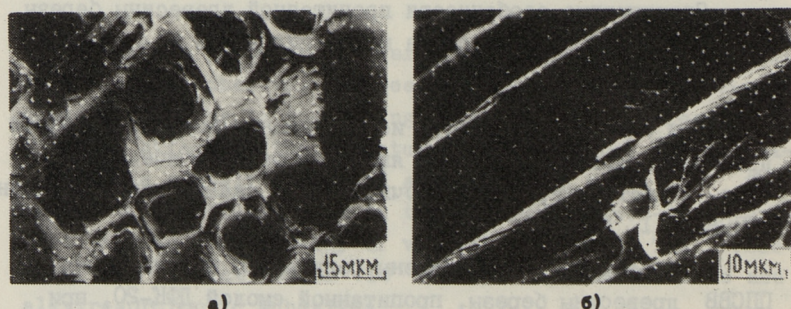


Рис. 1. Микрофотографии клеточных стенок древесины березы, пропитанной 30%-ным раствором смолы ДФК-20 при:  
 а -  $T = 110^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 0,5$  ч; 2-2,5 ч после высокотемпературного отверждения; б -  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 0,5$  ч, 48 дней после высокотемпературного отверждения.

Известно, что смола ДФК-20 вызывает разбухание клеточной стенки [1]. Увеличение концентрации пропитывающего раствора приводит к росту коэффициента остаточного объемного разбухания и степени наполнения [4]. Вследствие этого, древесина, пропитанная 30%-ным раствором смолы ДФК-20, имеет более высокие ЛПСВВ [1].

Разбухание клеточной стенки - следствие гидролиза сложноэфирных связей лигнинуглеводной матрицы аммиаком в составе растворов модификатора [5], а также разрыва Н-связей. Вероятно, это и является причиной фибриллирования древесной ткани и послойного разрушения клеточной стенки. Причем, такие изменения в структуре наиболее характерны для образцов, полученных при  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1,25$  ч и концентра-

ции пропитывающего раствора 20 % (рис. 2,а). Эти образцы имеют и самый низкий ППСВВ. Вследствие ослабления межволоконного взаимодействия под воздействием продольной нагрузки в клеточной стенке образуются широкие микротрещины с перемычками (рис. 2,б). При концентрации пропитывающего раствора 30 %, температуре отверждения 110 °С и  $t = 1, 25$  ч (самый высокий ППСВВ) структура древесно-полимерного материала в зоне разрушения несколько иная: наличие перемычек не исключено, но наиболее типичны "ворсистость" и узкие

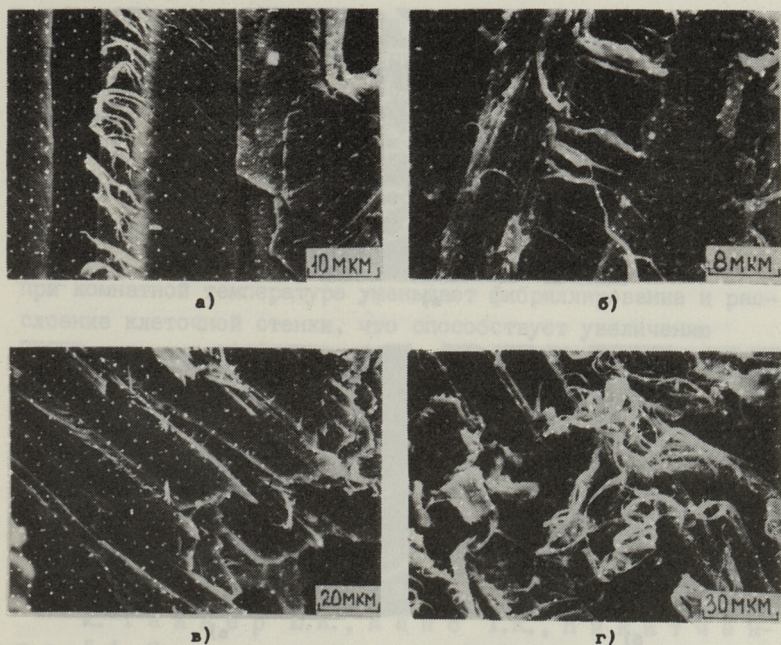
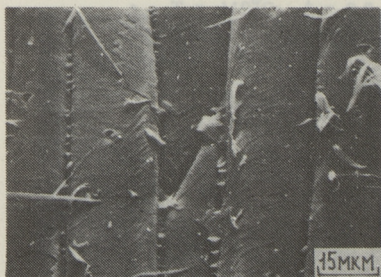


Рис. 2. Микрофотографии структур древесины березы, пропитанной:  
 а,б - 20%-ным раствором смолы ДФК-20 при  $T = 90$  °С;  $t = 1, 25$  ч;  
 48 дней после высокотемпературного отверждения;  
 б - после определения ППСВВ; 30%-ным раствором смолы ДФК-20 при  $T = 110$  °С;  $t = 1, 25$  ч после определения ППСВВ;  
 в - 48 дней;  
 г - 2-2,5 ч после высокотемпературного отверждения.

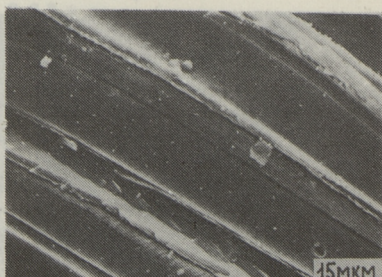
микротрещины (рис. 2,в). Такая картина наблюдается для образцов, испытанных через 48 дней после высокотемпературного отверждения. У материала, ППСВВ которого измерялся через 2-2,5 ч после отверждения модификатора, в зоне разрушения фибриллирование проявляется более сильно (рис. 2,г). Следует отметить, что после высокотемпературного отверждения это явление чаще наблюдается и более сильно проявляется у образцов, выдержанных 2-2,5 ч (рис. 3,а), в отличие от тех, которые исследовались через 48 дней (рис. 3,б). Причем у



а)



б)



в)

Рис. 3. Микрофотографии структур древесины березы, пропитанной 30%-ным раствором смолыДФК-20:

а -  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 0,5$  ч; 2-2,5 ч после высокотемпературного отверждения; б -  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 2$  ч;

48 дней после высокотемпературного отверждения;

в -  $T = 110^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1,25$  ч; 48 дней после высокотемпературного отверждения.

более прочного материала [I] в результате пропитки фибрирование не обнаруживается (рис. 3, в). Однако после испытаний на сжатие вдоль волокон это явление наблюдается для всех образцов (см. рис. 2, б, в, г).

Таким образом, показано, что механические свойства (ПКСВВ) отражают особенности структурных изменений клеточной стенки, которые имеют место при модифицировании древесины смолой ДФК-20 в различных режимах.

#### В ы в о д ы

1. В результате пропитки древесины березы смолой ДФК-20 происходит частичное разрушение аморфной матрицы клеточной стенки, что проявляется как фибриллирование древесной ткани и расслоение клеточной стенки на границе М+Р-С и  $S_1-S_2$ .

2. Согласно данным микроструктурного анализа, повышение концентрации пропиточного состава, температуры отверждения, а также выдерживание модифицированной древесины при комнатной температуре уменьшает фибриллирование и расслоение клеточной стенки, что способствует увеличению ПКСВВ древесно-полимерного материала.

#### Л и т е р а т у р а

1. Р и й с т о п М.А. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение X. Предел прочности при сжатии вдоль волокон модифицированной древесины на базе смолы ДФК-20 // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1985. - № 607. - С. 55-64.

2. Т а н н е р Ю.А., К а п с Т.К., Н и к и т ч е н к о Л.А. Строение и свойства модифицированной алкилрезорциновыми смолами ДФК-древесины // *Folia forestalia polonica*. - 1985.-Seria B, zeszyc 16. - S. 25-30.

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

4. Т а н н е р Ю.А., Н и к и т ч е н к о Л.А. О строении клеточной стенки древесины березы, модифицирован-

ной алкилрезорциновыми смолами ДФК // Модификация древесины. VI симпозиум. - Познань, 1987 (в печати).

Б. Кристьянсон П.Г., Сюльд Т.Ф., Капс Т.К., Рийстоп М.А. Алкилрезорциновая пропиточная смесь ДФК-20 для модифицирования древесины // Модификация древесины. V симпозиум. - Познань, 1985. - С. 160-168.

J. Tanner, L. Nikitchenko

#### Thermo-Chemical Modifying of Wood XIV

**Structural Peculiarities of Birch Wood Impregnated with the Resin DFK-20**

##### **Abstract**

The structure of birch-wood-polymer composites, prepared according to various impregnating schedules using 20 to 30 % solutions of the resin DFK-20 has been studied. It is shown that experimental conditions substantially affect the structure of cell walls. The character of the structural changes determines the mechanical properties of the composite material.



## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение XV.

Изучение изношенных поверхностей древесины

Модифицированная смолой ДФК-20 березовая древесина (МБ) используется как материал для лыжного канта. Поэтому основной целью модифицирования является повышение износостойкости МБ. Сравнение износостойкостей МБ и натуральной березовой древесины (НБ) путем испытания в реальных условиях связано с большими трудностями в создании идентичных условий истирания канта отдельных лыж. Определение износостойкости МБ и НБ, а также гикори и граба, проведено на льду и на шлифовальной шкурке. В обоих случаях направление истирания было вдоль и поперек волокон (в тангентальной и радиальной поверхностях) [1]. Установлено, что при изменении технологических параметров процесса модифицирования наиболее резко изменяется истираемость на шлифовальной шкурке поперек волокон. При истирании на шлифовальной шкурке НБ вдоль волокон зависимость истираемости от плотности в абсолютно сухом состоянии ( $\rho_0$ ) не установлена, хотя считают, что с увеличением  $\rho_0$  износостойкость повышается линейно [2]. Износостойкость НБ с повышением  $\rho_0$  имеет лишь слабую тенденцию к повышению. Однако встречается резко отличающиеся значения величин износостойкости. Кроме того, в некоторых случаях наблюдается плохая сходимость результатов первого и повторного экспериментов с этими же образцами [1]. Данных об исследовании влияния  $\rho_0$  на износостойкость в пределах одной породы древесины нам найти не удалось. Надо отметить, что на графике Чаплина и Армстронга [2], где представлена зависимость износостойкости от  $\rho_0$  с использованием разных пород древесины, также заметно некоторое несоответствие результатов первого и повторного экспери-

ментов. По данным М.Э. Эрдмана [3] износостойкость НБ при истирании на шлифовальной шкурке вдоль волокон находится в пределах  $(0,82-0,19) \cdot 10^{-2}$  мм/об (без указания  $\varphi_0$ ). Автором [3] использована такая же испытательная машина и очень близкая к нашей [1] методика испытания.

Во всех цитируемых выше работах в начальный момент испытания образцы были абсолютно сухими. Увеличение их влажности во время испытания было незначительным. Исключение составляет истирание на льду, где поверхностные слои материала насыщаются водой уже в самом начале испытания.

Данная работа имеет две цели:

- 1) детальное изучение изношенных на шлифовальной шкурке вдоль волокон поверхностей НБ и МБ;
- 2) сравнение изношенных при различных вариантах испытаний поверхностей МБ с поверхностью лыжного канта из МБ (образцы вырезаны из лыж, имеющих в реальных условиях пробег около 300 км).

#### Экспериментальная часть

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии ИПИ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) BS-300 ("Tesla", Чехословакия). Из образцов, использованных в работе [1], СЭМ было взято 37: 14 из НБ, остальные - из МБ разных степеней наполнения. Исследовались все упомянутые в работе [1] виды истирания. Для уменьшения количества образцов для СЭМ исследования проведены в основном на радиальной поверхности. Изучалась тангентальная поверхность пяти образцов, однако отличий в механизме истирания не обнаружено. В начальной стадии эксперимента часть образцов вымывалась в ультразвуковой ванне толуолом для удаления шлифовальной пыли. Так как выяснилось, что очистка образцов сжатым воздухом достаточно эффективна, то ультразвуковую ванну в дальнейшем не использовали. Кроме образцов из НБ и МБ исследовались поверхности обработанной и новой шлифовальной шкурки, а также лыжный кант.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлено шлифзерно в 1000-кратном увеличении. Образец вырезан из шлифшкурки зернистостью 8 (средний размер абразивных частиц 80 мкм), которая прошла в контакте с МБ путь истирания 748 м, т.е. после прохождения всего цикла испытаний с данной шкуркой.

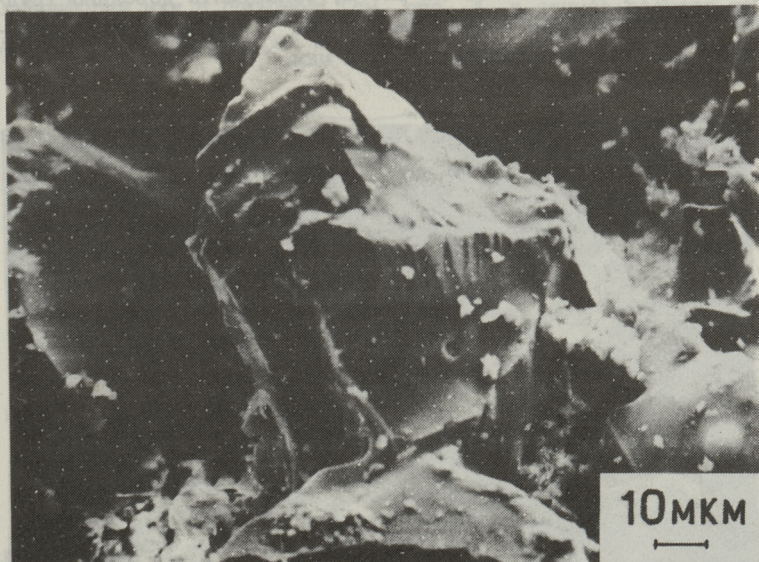


Рис. 1. Микрофотография поверхности шлифовальной шкурки, которую использовали для истирания модифицированной березы.

На этом рисунке показан наиболее характерный вид микрогеометрии шлифзерна, которое имеет отрицательный угол резания и радиус округления вершины около 4 мкм (по Е.Н. Маслову [4] средний радиус округления электрокорунда зернистостью 8 есть 8 мкм). Только зерна, имеющие округленные вершины, обладают необходимой динамической прочностью. Поэтому в процессе контакта шлифзерна с древесиной преобладают смятие и трение. Это одна из причин относительно малой вероятности появления стружки как результата взаимодействия шлифшкурки с древесиной. Вторая причина - древесина кон-

тактирует с весьма ограниченным количеством абразивных частиц, что связано с разной высотой их вершин над шлифшкуркой. По формуле Л.Г. Кутукова [5] можно найти число следов на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, которое по нашим данным находится в пределах 6,09–2,74. К сожалению, его формула найдена для крупнозернистых шкурок. В нашем случае число следов несколько больше: возможно, их число не превышает 10–20. Следы резания, представленные на рис. 2, обнаружить довольно трудно (площадь образцов была около  $5 \text{ мм}^2$ ). Ширина следа царапания на рис. 2 приблизительно 4 мкм.

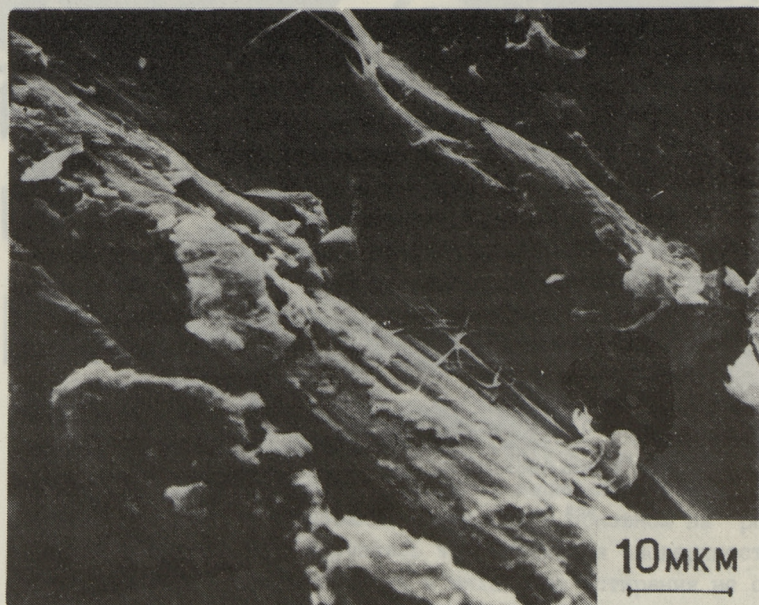


Рис. 2. Микрофотография поверхности истираемой шлифовальной шкурки вдоль волокон натуральной березы (образец средней износостойкости).

По рис. 1 и 2 видно, что размеры тех элементов микрогеометрии абразивных частиц, которые непосредственно контактируются с древесиной, значительно меньше их номинального размера 80 мкм. Они находятся на уровне толщины стенок волокон либриформа. По В.Н. Уголеву [6] средний диаметр волокон либриформа березы приблизительно 19 мкм, а толщина их стенок 3,0 мкм.

При рассмотрении структуры березовой древесины в данном случае достаточно ограничиться волокнами либриформа и сосудами, роль остальных анатомических элементов при истирании незначительна. В результате анализа изношенных поверхностей с помощью СЭМ нами установлено, что при истирании НБ и МБ вдоль волокон на шлифовальной шкурке существует три возможных варианта контакта шлифзерен с волокнами либриформа или с сосудами (см. рис. 3, в случае сосудов их диаметр в несколько раз больше).

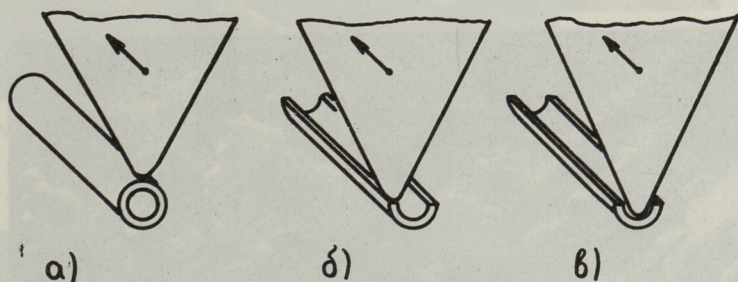


Рис. 3. Возможные варианты контакта шлифзерен с волокнами либриформа при истирании вдоль волокон на шлифовальной шкурке (масштаб 500 :1).

Контакт шлифзерна с волокном либриформа или с сосудом по рис. 3,б и 3,в (далее контакт варианта А, Б или В соответственно) может осуществляться в том случае, если волокно либриформа (или сосуд) уже разрушено в результате контакта варианта А. Причем следы контакта варианта Б были обнаружены почти на каждом из образцов. Следы контакта варианта В были найдены только 2 раза. Это связано с тем, что для такого варианта контакта должна существовать значительно выступающая (не менее 10 мкм) над основным уровнем высот вершин шлифзерен абразивная частица, которая должна попасть в полость разрушенного волокна либриформа. Вследствие вышесказанного, большие различия в износостойкости НБ при истирании на шлифшкурке вдоль волокон можно объяснить следующим образом. Износостойкость НБ и МБ связана с устойчивостью волокон либриформа к воздействию абразивных частиц контакта варианта А. Для наиболее износостойких образцов НБ и МБ характерной картиной из-

ношенной поверхности является картина, представленная на рис. 4, которая покрыта лепестковидными образованиями. Последние образовались на наружных поверхностях волокон либриформа. Следует отметить, что для контакта варианта А ни разу не обнаружена микростружка (см. рис. 2). Волокно либриформа либо разрушается с открытием доступа к абразивным частицам для контакта варианта Б и В (это характерно для менее износостойких образцов), либо их форма сохраняется. Последнее не исключает наличия микротрещин (см. рис. 4), но

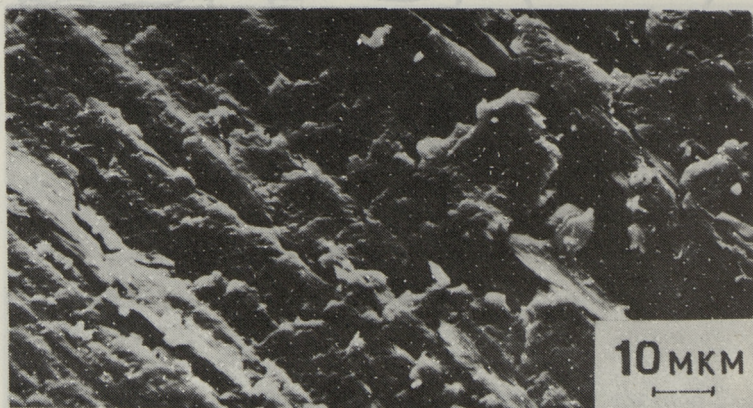


Рис. 4. Микрофотография поверхности истираемой на шлифовальной шкурке вдоль волокон натуральной березы (образец высокой износостойкости).

сопровождается появлением лепестковидных образований. На них заметны следы царапания шлифзерен (рис. 5), но микростружка не образуется. Вместо этого происходит перескок абразивной частицы в новое положение. Перескок возможен и в случае образования микростружки (рис. 2). Объяснить это можно, используя предложенный Шалламахом [7] механизм трения тупой иглы по поверхности резины. Перед тупой иглой резина сжимается, а сзади иглы — растягивается. Когда упругие силы становятся равными силе трения, происходит перескок иглы в новое положение. Если прочность резины меньше силы трения, то образуется ячейка раздира. С увеличением твердости резины, вследствие уменьшения упругих деформаций, ячейки раздира сближаются, пока не образуется сплошная бо-

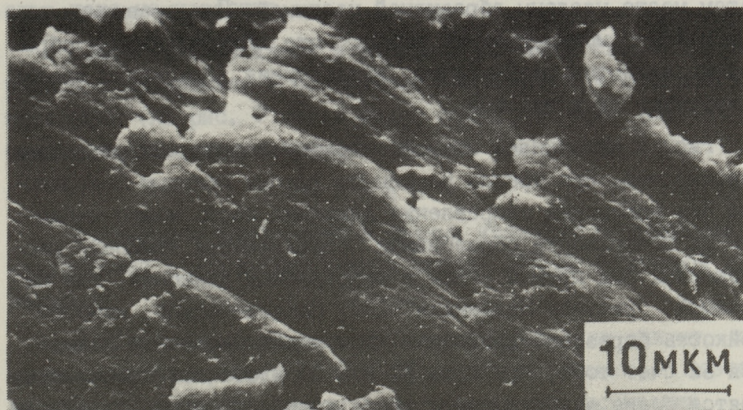


Рис. 5. Микрофотография поверхности истираемой на шлифовальной шкурке вдоль волокон модифицированной березы.



Рис. 6. Наружная поверхность волокна либриформы модифицированной березы. Истирание на шлифовальной шкурке вдоль волокон.

Клеточная стенка древесины состоит из наружных тонких слоев М, Р и  $S_1$ , а также из находящихся под ними толстого слоя  $S_2$  с наклонными пучками микрофибрилл и из еще нескольких тонких слоев со стороны полости [6]. На рис. 6 (снизу на левой половине) видны концы пучков слоя  $S_2$  с трещинами между ними, направленность которых соответствует углу наклона микрофибрилл [8], наружные слои клеточной стенки

в этом месте удалены абразивной частицей. При сравнении рисунков 4 - 6 можно сделать вывод, что лепестковидные образования являются результатом воздействия абразивных частиц на наружные слои волокна.

Рис. 4 напоминает микрофотографии изношенных резиновых поверхностей. При трении резины по грубым твердым поверхностям без изменения направления движения часто можно наблюдать на поверхности образование параллельных гребней, расположенных под прямым углом к направлению движения, так называемый "рисунок Шалламаха" [7]. Следовательно, износостойкость березовой древесины при модифицировании повышается за счет того, что слои М, Р и  $S_1$  клеточной стенки становятся более эластичными и лучше защищают слой  $S_2$  от соприкосновения с абразивными частицами (механическая прочность самой отвержденной смолы ДФК-20 низкая). Это объясняет и то, что износостойкость НБ мало зависит от плотности. Плотность НБ находится в корреляции с углом наклона микрофибрилл в слое  $S_2$  [9]. От этого же угла зависит и механическая прочность клеточных стенок НБ. На износостойкость при истирании вдоль волокон на шлифовальной шкурке значительно влияют и

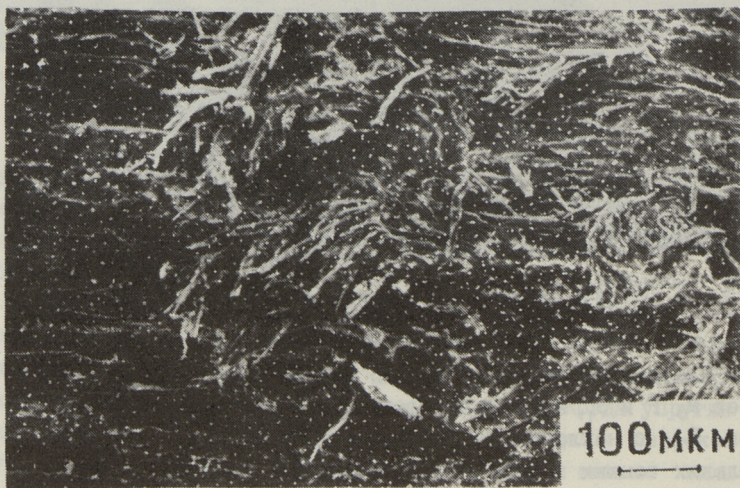


Рис. 7. Микрофотография поверхности изношенного в реальных условиях лыжного канта из модифицированной березы.



защитные свойства слоев М, Р и S<sub>1</sub>, связь которых с плотностью пока не известна.

Износ лыжного канта в реальных условиях связан в основном с истиранием в поперечном направлении к волокнам на поворотах (на рис. 7 четко видны следы движения абразивных частиц в этом направлении).

### В ы в о д ы

1. Изучены изношенные в разных условиях поверхности натуральной и модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины.

2. На износостойкость березовой древесины влияют защитные свойства слоев М, Р и S<sub>1</sub> клеточной стенки, поэтому корреляция износостойкости с плотностью при истирании на шлифовальной шкурке вдоль волокон плохая. Повышение износостойкости в результате модифицирования связано с появлением на изношенной поверхности "рисунка Шалламаха", что свидетельствует о повышенной эластичности слоев М, Р и S<sub>1</sub>.

3. В истирании лыжного канта преобладает абразивный износ в поперечном направлении к волокнам.

4. Для испытания материалов лыжного канта следует применять истирание на шлифовальной шкурке в поперечном направлении к волокнам.

### Л и т е р а т у р а

1. Р и й с т о п М.А. Сопротивление истиранию натуральной и модифицированной смолой ДФК-20 березовой древесины. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение 12 // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1986. - № 631. - С. 69-78.

2. К о л л м а н н F.F.P., С o t é W.A. Principles of wood science and technology. New York: Springer Verlag Inc., 1968. - 592 p.

3. Э р д м а н М.Э. Составы и процессы модифицирования древесины термохимическим способом: Дис. ... канд. техн. наук // БТИ. - Минск, 1986. - 399 с.

4. М а с л о в Е.Н. Теория шлифования материалов. - М.: Машиностроение. - 1974. - 319 с.

5. К у т у к о в Л.Г. Исследование процесса шлифования древесины крупнозернистыми абразивными инструментами на цилиндрических станках: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - М., 1970. - 22 с.

6. У г о л е в Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения // Лесная промышленность. - М., 1986. - 368 с.

7. Истирание резин.- М.: Химия. - 1975. - 240 с.

8. S e n f t J.F., B e n d t s e n B.A. Measuring microfibrillar angles using light microscopy // Wood and Fiber Science. - 1986. - 17, - N 4. - P. 564-567.

9. C a v e J.D. X-ray measurement of microfibril angle // Forest Products Journal. - 1966.-V. 16, N 10. - P. 37-45.

M. Riistop, U. Kallavus

#### Thermo-Chemical Modifying of Wood XV

##### Study of Worn Surfaces of Wood

###### Abstract

The worn surfaces of natural and modified with the DFK-20 resin birch wood were studied by scanning electron microscopy. The surfaces were worn on sandpaper and on ice, along and across the grain. The ski edges worn under the real conditions were studied as well. It was found that in the case of wearing on sandpaper along the grain, the wear-resistance of natural and modified birch wood depends on the protective properties of the outer layers of the cell wall against the influence of abrasive particles. In wearing the ski edge under the real conditions, the abrasive wear across the grain is dominating.

## СВОБОДНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД В ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ.

## Сообщение III

К перфораторному методу определения свободного формальдегида

Перфораторный метод (ПМ) определения свободного формальдегида (СФ) стандартизирован в Европе (EN 120) для древесно-стружечных плит (ДСтП), но в ряде стран является основным методом и для оценки санитарно-гигиенических свойств других клееных материалов, например, фанеры.

В последнее время ПМ оказался объектом определенной критики из-за обстоятельности, что при экстракции образцов в кипящем толуоле наряду с СФ из древесины выделяются низкокипящие вещества, которые при йодометрическом определении повышают перфораторное число (ПЧ). Так, например, ПЧ для стружки бука - 3,1 мг/100 г, для сосны - 6,5 мг/100 г, а для дуба с корой 10 % - 13,5 мг/100 г. Известно также, что йодометрическое определение СФ из водного раствора от перфоратора дает завышенный в 2-5 раз результат по сравнению со спектрофотометрическим анализом того же раствора [1]. По этой же причине считается, что корреляция ПЧ с данными эмиссионного метода определения выделения СФ из ДСтП недостаточна [2].

В настоящее время, несмотря на все недостатки, ПМ остается основным контрольным методом определения СФ в ДСтП, поэтому данный метод требует более тщательного исследования. Обычно считают, что стандартное ПЧ полностью отражает содержание СФ в ДСтП, хотя в литературе не найдено данных о влиянии на ПЧ времени и температуры проведения экстракции. Крайне мало имеется данных [3] о флуктуации ПЧ в пределах одной конкретной ДСтП.

В данной работе следили за ходом выделения СФ из образцов ДСтП в перфораторе в зависимости от времени и температуры кипения экстрагента. Получены также данные о колебаниях значения ПЧ в пределах одной ДСтП.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования влияния времени и температуры на значение ПЧ была сначала трехслойная плита, потом ДСтП, изготовленная на смоле КФ-МТ при температуре горячего прессования 160 °С, с циклом прессования 5,5 мин на 17,5 мм и расходом смолы 126,4 кг на 1 м<sup>3</sup> плиты. Определение СФ проводили в принципе по EN 120, но время экстракции увеличили до 14 часов и в качестве экстрагента наряду с толуолом применили бензол и о-ксилол.

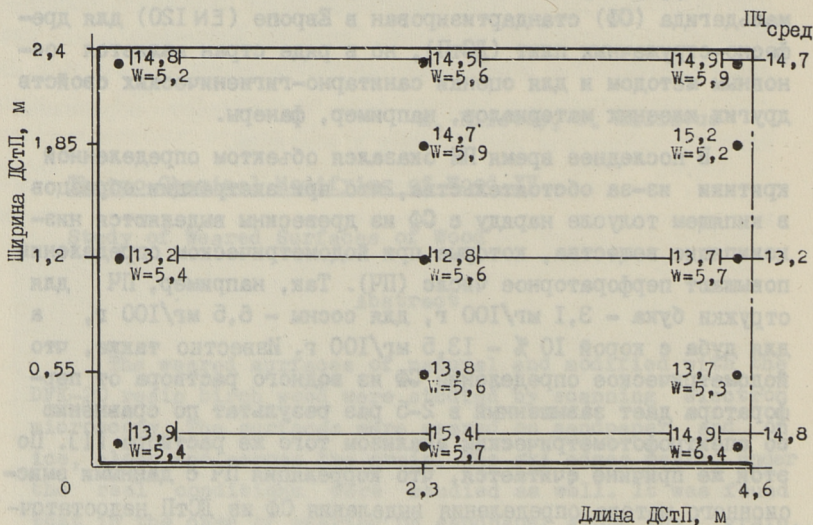


Рис. Содержание свободного формальдегида в разных местах по плоскости древесно-стружечной плиты ДСтП-2 мг/100 г:  
 • — место вырезки образцов;  
 W — влажность плиты, %.

Объектом исследований распределения СФ в ДСтП была выбрана промышленная плита, обозначенная как ДСтП-2, изго-

товленная на смоле КФ-МТ, при температуре прессования 210 °С с применением горячей подпрессовки, с циклом прессования 3 мин на 19 мм и расходом смолы 105,2 кг на 1 м<sup>3</sup> плиты. Образцы были вырезаны из ДСтП-2, размеры которой 9,2 x x 2,4 м, по схеме, показанной на рисунке.

Чтобы оценить распределение содержания СФ в ДСтП по толщине, использовали промышленные плиты ДСтП-3 и ДСтП-4, изготовленные также на смоле КФ-МТ при температуре горячего прессования 180 °С, с циклом 5,5 мин на 17,5 мм и расходом смолы 113,1 кг на 1 м<sup>3</sup> плиты.

Обсуждение результатов. Результаты определения ПЧ (см. табл. I) показывают, что количество выделяющегося из ДСтП формальдегида сильно зависит от температуры экстракции. Полагая, что способность экстрагирования СФ из образцов ДСтП у бензола, толуола и о-ксилола в равных условиях одинаковая, можно отметить явное влияние температуры экстракции на скорость выделения формальдегида. ПЧ за два часа экстрагирования для этих трех экстрагентов относятся как 36,5:100:125,6 соответственно. Характерен факт, что ПЧ, определенное по стандартной методике, отражает только 75 % от потенциального содержания СФ в ДСтП.

ПЧ в пробах, взятых с интервалом в 2 часа, уменьшается и приближается к значению 2-4 мг/100 г. В ходе дополнительного опыта выяснилось, что ПЧ для натуральной неосмоленной стружки после экстракции в толуоле через 2 часа - 5,2, через 4 часа - 3,4, через 6-8 часов - 2,8 мг/100 г. Следовательно, ПЧ 2-4 мг/100 г соответствует тому количеству формальдегида, которое освобождается при термическом разложении лигнина в кипящем толуоле.

Зависимость суммарного ПЧ от продолжительности экстракции  $\tau$  образцов от ДСтП-1 в толуоле описывается формулой

$$ПЧ_{\text{сум.}} = 66,4 \cdot \tau^{0,169} / \text{мг}/100.$$

Судя по результатам, представленным на рисунке, среднее содержание СФ из 13 определений равно 14,3 мг/100 г (коэффициент вариации 5,4 %). При этом арифметическая ошибка ПЧ =  $\pm 1,3$  мг/100 г, что составляет 9,1 % от среднего ПЧ. Следует отметить, что стандарт EN 120 разрешает отклонение между параллельными анализами не более 10 %.

Т а б л и ц а I  
 Результаты определения ПЧ для ДСтП-I при  
 разных условиях

Продол- житель- ность опыта $\tau$ , ч	ПЧ, мг/100 г, при экстрагенте					
	Бензол ( $T_K=80$ °C)		Толуол ( $T_K=110$ °C)		о-Ксилол ( $T_K=144$ °C)	
	ПЧ	СФ % отн.	ПЧ	СФ % отн.	ПЧ	СФ % отн.
0,5	11,5	15,4	46,1	61,7	57,2	76,6
1	8,0	26,1	13,0	79,1	16,3	98,4
2	7,8	36,5	15,6	100	20,3	125,6
4	8,7	54,9	10,4	113,8	5,6	133,1
6	4,4	60,8	6,0	121,9	7,3	142,8
8	5,1	67,6	3,3	126,4	6,1	151,0
10	4,1	72,3	5,0	132,6	2,9	154,9
12	4,1	78,6	3,6	137,5	2,9	158,8
14	-	-	-	-	2,9	162,7
Суммарное	58,7	78,6	102,7	137,5	121,5	162,7

Примечание:  $\text{СФ \% отн.} = \frac{\text{суммарное ПЧ за время}}{\text{ПЧ в толуоле, } \tau = 2 \text{ часа}}$

В ДСтП промышленного производства, по всей вероятности, распределено связующее в стружечной массе равномерно. В процессе поликонденсации карбамидоформальдегидных смол первостепенное значение имеет температура. Известно, что отверждение смолы сопровождается выделением свободной и конденсационной воды, а также формальдегида, источником которого являются свободные метилольные группы и метилэфирные связи [4]. Во время горячего прессования ДСтП от кромок стружечной коры происходит выделение пароводяной смеси, которая выносит и образующийся формальдегид. Следовательно, содержание СФ в средней зоне по плоскости ДСП может оказаться меньше, или в крайних зонах. По результатам на рисунке выясняется, что в крайних зонах ДСтП ПЧ выше, причем разница со средней зоной составляет 1,6-1,7 мг/100 г (11 %).

В таблице 2 приведены данные ПЧ отдельно по слоям ДСтП, где толщина отделенного наружного слоя 2,0 мм. Содержание СФ во внутреннем слое в обоих случаях в 1,33 раза выше, чем во внешнем. Причиной подобного явления служит меньшая степень поликонденсации связующего во внутреннем слое ДСтП из-за меньшей скорости повышения в нем температуры [5] при горячем прессовании.

Т а б л и ц а 2

Содержание СФ в ДСтП по толщине

Слой ДСтП	ПЧ мг/100 г	
	ДСтП-3	ДСтП-4
А - наружный	25,3	19,4
Б - внутренний	33,4	25,4
Отношение Б/А	1,33	1,33

### В ы в о д ы

1. Количество выделяющегося из древесно-стружечных плит формальдегида в перфтораторе зависит от продолжительности и температуры кипения экстрагента. При проведении определения свободного формальдегида по методике EN I20 фактически из плиты выделяется 75 % от потенциального содержания.

2. Разрешенная ошибка методики EN I20 включает в себя колебания результатов, зависящие от разных условий горячего прессования по всей плоскости древесно-стружечной плиты.

3. Вследствие недостаточной степени отверждения связующего внутренний слой древесно-стружечной плиты содержит примерно в 1,3 раза больше свободного формальдегида, чем наружный слой.

### Л и т е р а т у р а

1. Рофаель Е., Мельхорн Л. Определение количества выделяющегося из древесно-стружечных плит формальдегида перфтораторным способом / Плиты и фанера; Экспресс-информация / ВНИПИЭИлеспром. - 1983. - 9. - С. 5-11.

2. Kangasreiko J. Lastulevyyn formaldehydipitoisuuden määrittäminen perforaattorimenetelmällä // Priha OY bulletin. - 1986. - S. 1-4.

3. Lastulevyjen ammoniakikäsitley. Tekninen erittely // Pellos OY bulletin. - 1981. - S. 1-3.

4. Э л ь б е р т А.А. Химическая технология древесно-стружечных плит. - М.: Лесная промышленность, 1984. - С. 165.

5. О т л е в И.А. и др. Прессование древесно-стружечных плит при высоких температурах // Плиты и фанера: Обзорная информация / ВНИПИЭИлеспром.- 1984. - № 6. - С. 18-19

T. Kaps, T. Vares

### Free Formaldehyde in Particle Boards III

About Perforator Method to Determine Free Formaldehyde

#### Abstract

Various solvents were used to study the extraction of free formaldehyde from the samples of industrial particle boards produced with urea-formaldehyde binder. The ratio of formaldehyde quantities extracted forms 36,5:100:125,6 for benzene, toluene and o-xylene, accordingly. It was found that the standard method for the free formaldehyde determination (EN 120) gives only 75 % of the potential formaldehyde in particle boards.

The study of the distribution of free formaldehyde in particle boards shows the dependence upon the board geometry. The central sections contain 11 % less formaldehyde than the edges of the board. Distribution throughout the thickness shows that the formaldehyde content in the inner layers is 1,3 times higher than in the surface layer.



## ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ КОРЫ СОСНЫ И ЕЛИ

Известно, что кора деревьев содержит полифенольные соединения. Их выделяют из коры методом экстракции. Экстрактивные вещества коры мимозы и кебрачо используют при синтезе или в качестве ускорителя отверждения поликонденсационных смол [1]. Имеются некоторые сведения [2, 3] об экстрактивных веществах коры древесины местного происхождения — сосны и ели. Эти породы содержат полифенолов меньше и имеют более сложный химический состав по сравнению с полифенолами южных пород.

Условия проведения экстракции несомненно влияют на количественные и качественные показатели выделяемых из коры полифенолов. Одним из важнейших факторов при этом является выбор растворителя. Показано [2], что при экстракции щелочными растворами выход полифенолов из коры древесины значительно увеличивается, так как под воздействием  $\text{NaOH}$  из полифенолов образуются водорастворимые феноляты.

При экстрагировании древесной коры щелочными растворами выделяется сложная смесь, которая содержит полифенолы разной степени конденсации типа флаван-3-олов и флаван-3,4-диолов, ряд алифатических соединений и углеводов [4]. Вследствие этого определение полифенолов в экстрактивных веществах коры связано с определенными трудностями. Обычно исходят из практической цели использования экстрактивных веществ. Так, например, применяя последние для изготовления поликонденсационных смол, в них определяется количество веществ, способных реагировать с формальдегидом в кислой среде (метод Стиесни [5]).

В основном, выход экстрактивных веществ и содержание полифенолов в экстракте при щелочной экстракции зависит от:

- температуры экстракции;
- количества NaOH в экстрагенте;
- размера частиц коры;
- продолжительности экстракции.

По литературным данным [2] известно, что размер измельченных частиц коры не влияет на содержание полифенолов в экстрактивных веществах. Выход же последних при более мелких частицах возрастает. Экстрагирование до равновесного состояния - процесс очень длительный. Однако основная часть полифенолов выделяется из коры в течение 1,5 часа [6].

В связи с комплексным использованием древесины и дефицитом в фенольном сырье типа 1,3-диоксибензолов в настоящей работе исследовались возможности выделения экстрактивных веществ из коры хвойных пород местного происхождения - сосны и ели. Была поставлена цель, определить необходимые условия экстракции (температура, количество NaOH в экстрагенте) для получения экстрактивных веществ оптимального содержания по количеству и качеству.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов использовалась кора сосны (*Pinus sylvestris*) и ели (*Picea excelsa*). Предварительно высушенную до влажности около 10 % кору измельчали в дисковой мельнице. С помощью сит выделялась фракция частиц диаметром 0,25-0,5 мм, которую сушили в термостате при температуре  $103 \pm 0,1$  °C до постоянной массы. Экстрагирование коры проводилось в колбе емкостью 250 мл, снабженной обратным холодильником и мешалкой, при следующих условиях:

- 1) соотношение экстрагент : кора = 10 : 1 (100 мл экстрагента и 10 г коры);
- 2) температура экстрагирования для сосны 40, 60, 80, 95 °C и 40, 60, 80, 95, 100 °C для ели;
- 3) экстрагенты - 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 %-ные водные растворы NaOH и дистиллированная вода;
- 4) продолжительность экстракции 1,5 ч.

После фильтрования определили содержание сухого вещества в экстракте. Для этого взвешивали около 1 г экстрагента и сушили при комнатной температуре над  $P_2O_5$  в вакуумном эк-

сикаторе до постоянной массы. По количеству сухого вещества в экстракте рассчитали выход экстрактивных веществ из коры (используемое количество NaOH вычитали).

Полученные экстракты концентрировали вакуумной дистилляцией и сушили в вакуумном эксикаторе над  $P_2O_5$ . В сухих экстрактах определяли содержание полифенолов (число Стиесни). Выход полифенолов в пересчете на кору ( $Y_I$ ) рассчитывали по формуле:

$$Y_1 = Y_0 \times Y_2 / 100 \%, \quad (I)$$

где  $Y_0$  - выход экстрактивных веществ из коры, %;

$Y_1$  - число Стиесни, %.

На основе экспериментальных данных составили регрессионную модель

$$\begin{cases} Y_0 = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_1x_2 + A_4x_1^2 + A_5x_2^2 + A_6x_1x_2 + \\ \quad + A_7x_1x_2^2 + A_8x_1^2x_2^2 \\ Y_1 = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_1x_2 + B_4x_1^2 + B_5x_2^2 + B_6x_1x_2 + \\ \quad + B_7x_1x_2^2 + B_8x_1^2x_2^2 \\ Y_2 = \frac{Y_1}{Y_0} \cdot 100 \end{cases} \quad (2)$$

где  $x_1$  - температура экстрагирования,  $^{\circ}C$ ;

$x_2$  - количество NaOH в экстрагенте в пересчете на сухую кору, %.

Т а б л и ц а I

Результаты экстрагирования коры сосны и ели

Температура, $^{\circ}C$	Количество NaOH в экстрагенте в пересчете на кору, %	Выход экстрактивных веществ, %	Число Стиесни, %	Выход полифенолов в пересчете на кору, %
1	2	3	4	5
40	0	3,52	32,60	1,14
40	2,5	10,41	64,04	6,67
40	5	11,44	70,75	8,09
40	10	18,12	69,26	12,55
40	15	26,74	63,48	19,97
60	0	5,64	24,88	1,40
60	2,5	10,99	60,37	6,63
60	5	15,59	50,69	7,90
60	10	23,05	61,81	14,25

1	2	3	4	5
60	15	36,05	61,83	22,29
80	0	7,32	30,12	2,20
80	2,5	17,89	60,39	10,80
80	5	21,31	64,26	13,64
80	10	33,07	65,88	21,79
80	15	46,23	61,76	28,55
95	0	10,56	38,72	4,04
95	2,5	14,01	54,46	7,63
95	5	20,77	56,88	11,81
95	10	37,69	61,74	23,27
95	15	58,54	54,02	31,62

Т а б л и ц а 2

Результаты экстрагирования коры ели

Темпе- ратура, %	Количество NaOH в экстрагенте, %	Выход экс- трактивных веществ, %	Число Стрессни, %	Выход полифено- лов в пересчете на кору, %
1	2	3	4	5
40	0	5,77	26,08	1,50
40	2,5	13,31	51,25	6,82
40	5	19,87	55,43	11,01
40	10	28,95	55,85	16,17
40	15	35,72	49,19	17,57
60	0	10,91	29,03	3,17
60	2,5	19,79	48,96	9,69
60	5	23,23	57,78	13,42
60	10	30,20	62,72	18,94
60	15	41,07	53,95	22,16
80	0	10,55	31,45	3,32
80	2,5	20,17	52,45	10,58
80	5	28,63	57,42	16,44
80	10	39,25	61,73	24,23
80	15	49,17	57,02	28,04
95	0	11,34	33,33	3,78
95	2,5	20,44	54,60	11,16
95	5	30,43	60,97	18,55
95	10	46,05	62,32	28,70
95	15	54,45	59,97	32,65

1	2	3	4	5
100	0	11,90	35,25	4,19
100	2,5	21,75	56,07	12,20
100	5	30,56	62,82	19,20
100	10	46,85	63,19	29,60
100	15	56,01	60,97	34,15

Результаты и обсуждение. В таблице 1 и 2 приведены результаты экстрагирования коры сосны и ели.

По значениям коэффициентов А и В (см. табл. 3) можно рассчитать выход экстрактивных веществ и число Стиесни для любых значений температур (40-100 °С) и количества NaOH в пересчете на кору (0-15 %).

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициентов А и В для регрессионной модели (2)

Выход экстрактивных веществ			Выход полифенолов в пересчете на кору		
сосна		ель	сосна		ель
1	2	3	4	5	6
$A_0$	$0,2835 \cdot 10$	$-0,1153 \cdot 10^2$	$B_0$	0,4787	$-0,3522 \cdot 10$
$A_1$	$0,2050 \cdot 10^{-1}$	0,6026	$B_1$	-0,1233	0,1709
$A_2$	$-0,1949 \cdot 10$	$0,5739 \cdot 10$	$B_2$	$-0,4320 \cdot 10$	$0,2637 \cdot 10$
$A_3$	0,1097	-0,1118	$B_3$	0,2022	$-0,2378 \cdot 10^{-1}$
$A_4$	$0,6549 \cdot 10^{-3}$	$-0,3809 \cdot 10^{-2}$	$B_4$	$0,1190 \cdot 10^{-2}$	$-0,9898 \cdot 10^{-3}$
$A_5$	0,2142	-0,2069	$B_5$	0,2851	-0,1117
$A_6$	$-0,7336 \cdot 10^{-3}$	$0,1016 \cdot 10^{-2}$	$B_6$	$-0,1456 \cdot 10^{-2}$	$0,3425 \cdot 10^{-3}$
$A_7$	$-0,7722 \cdot 10^{-2}$	$0,5280 \cdot 10^{-2}$	$B_7$	$-0,1148 \cdot 10^{-1}$	$0,1343 \cdot 10^{-2}$
$A_8$	$0,6727 \cdot 10^{-7}$	$-0,4312 \cdot 10^{-4}$	$B_8$	$0,9028 \cdot 10^{-4}$	$-0,1317 \cdot 10^{-4}$
$r^2$	0,9905	0,9903	2	0,9914	0,9977

$r^2$  - коэффициент корреляции.

Присутствие щелочи в экстрагенте способствует увеличению выхода экстрактивных веществ. Так, при содержании NaOH 2,5 % выход экстрактивных веществ увеличивается почти в 2 раза по сравнению с дистиллированной водой, а при 15 % на 50-60 % (см. рис. 1, 2). С увеличением содержания NaOH в экстрагенте влияние температуры становится более заметным.

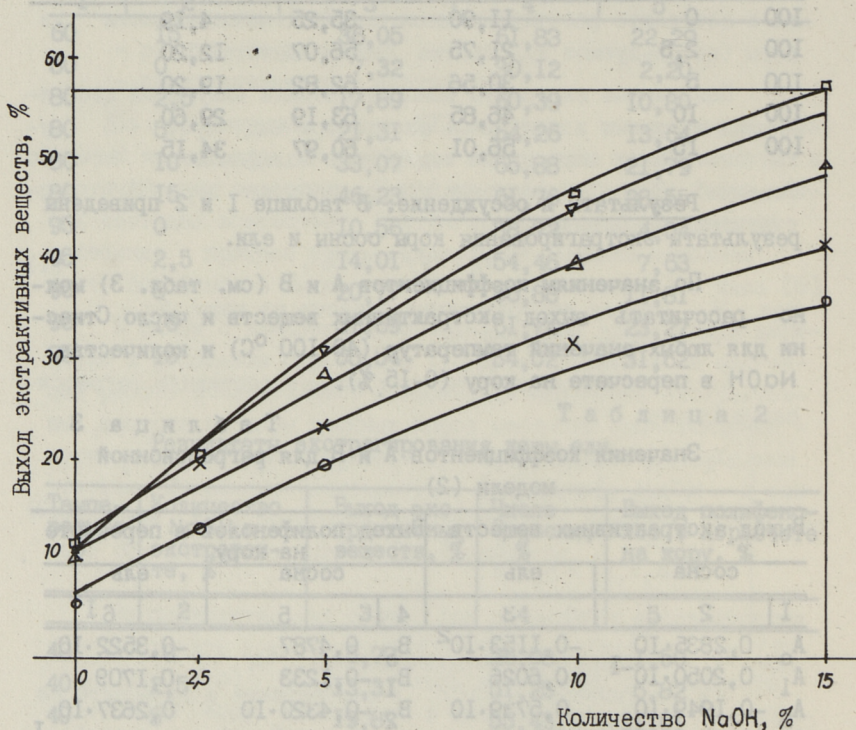


Рис. 1. Зависимость выхода экстрактивных веществ из коры от количества NaOH в экстрагенте при температурах:  
 ○ - 40°C; × - 60°C; △ - 80°C; ▽ - 95°C; □ - 100°C.

Следует отметить, что при низких значениях температур и содержаний NaOH из коры ели экстрактивных веществ выделяется больше, что, видимо, обусловлено лучшей растворимостью их в воде и растворах NaOH. Однако число Стиесни для выбранных интервалов температур и количество NaOH в экстрагенте у ели ниже, чем у сосны (рис. 3,4). При увеличении температуры экстрагирования число Стиесни для экстрактивных веществ сосны снижается, а для ели увеличивается (см. рис. 3 и 4). На основе этих данных можно сделать вывод, что полифенолы коры сосны имеют более простое химическое строение по сравнению с полифенолами ели.

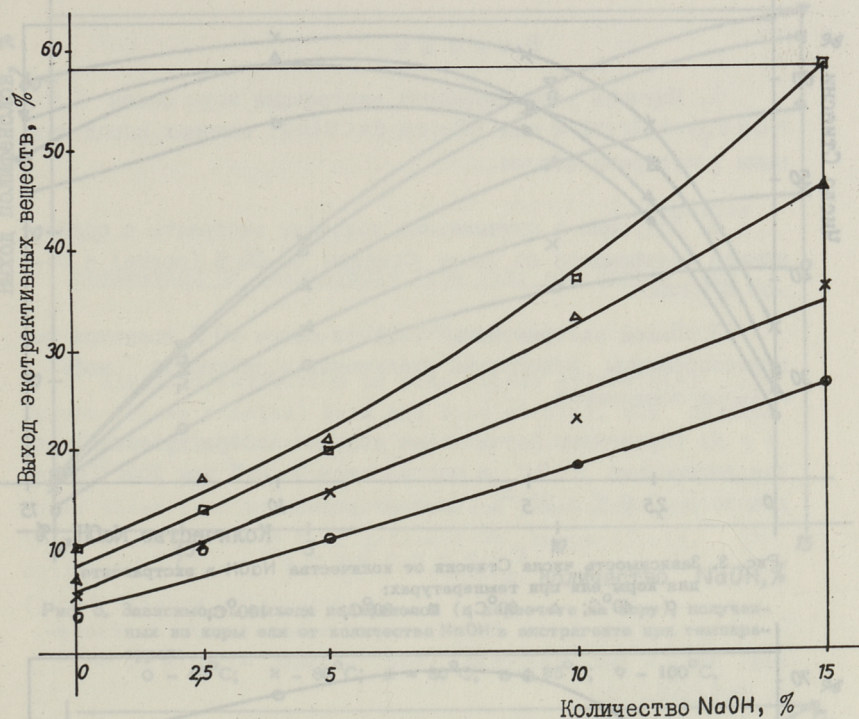


Рис. 2. Зависимость выхода экстрактивных веществ из коры сосны от количества NaOH в экстрагенте при температурах: o - 40°C; x - 60°C; Δ - 80°C; □ - 95°C.

При увеличении количества NaOH в экстрагенте число Стиесни имеет максимум около 7% для сосны и 9% для ели. Это свидетельствует о том, что повышенное количество NaOH в экстрагенте высвобождает больше нереакционноспособных с формальдегидом соединений, снижающих качество полученных экстрактов.

Выход полифенолов в пересчете на кору (рис. 5 и 6) зависит от температуры экстрагирования и количества NaOH в экстрагенте приблизительно одинакового выхода экстрактивных веществ. Существенным различием является то, что для сосны в интервале температур 80-95°C выход полифенолов практически не увеличивается.

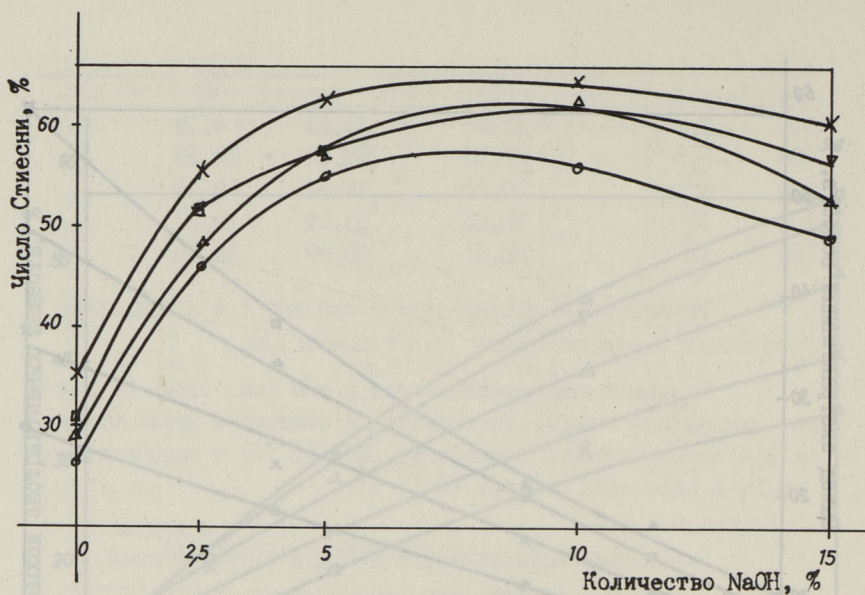


Рис. 3. Зависимость числа Стиесни от количества NaOH в экстрагенте для коры ели при температурах:  
 o - 40°C; Δ - 60°C; □ - 80°C; x - 100°C.

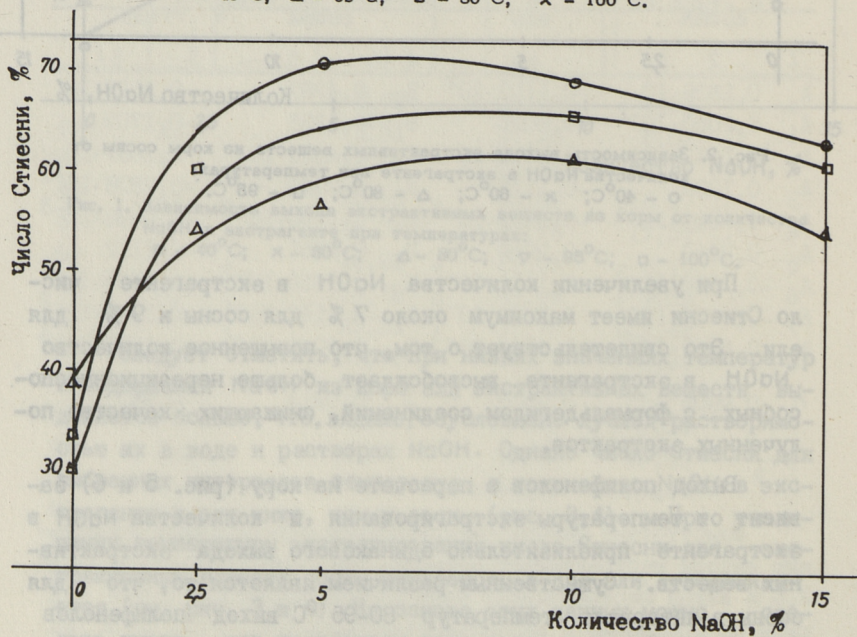


Рис. 4. Зависимость числа Стиесни от количества NaOH в экстрагенте для коры сосны при температурах:  
 o - 40°C; □ - 80°C; Δ - 95°C.



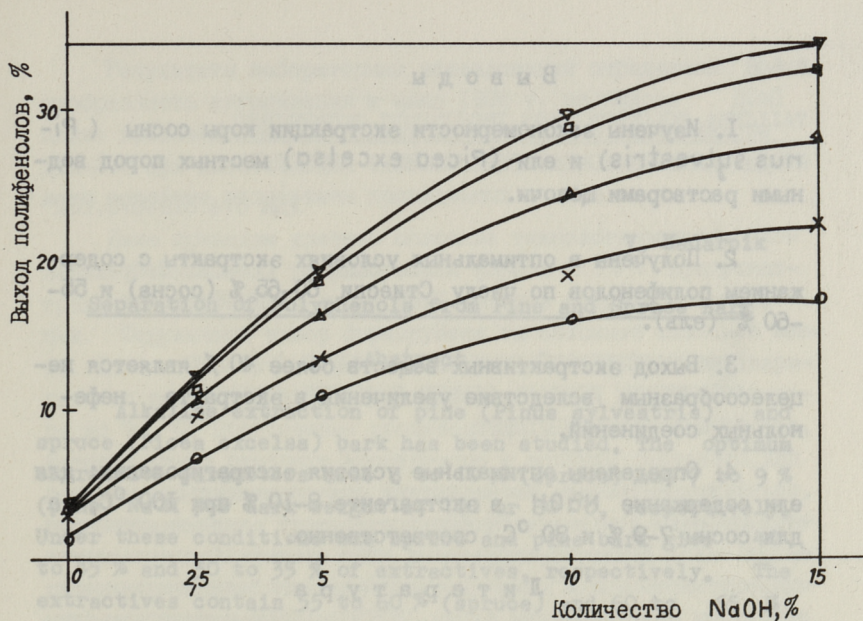


Рис. 5. Зависимость выхода полифенолов (в пересчете на кору), полученных из коры ели от количества NaOH в экстрагенте при температурах:  
 ○ - 40°C; × - 60°C; △ - 80°C; □ - 95°C; ▽ - 100°C.

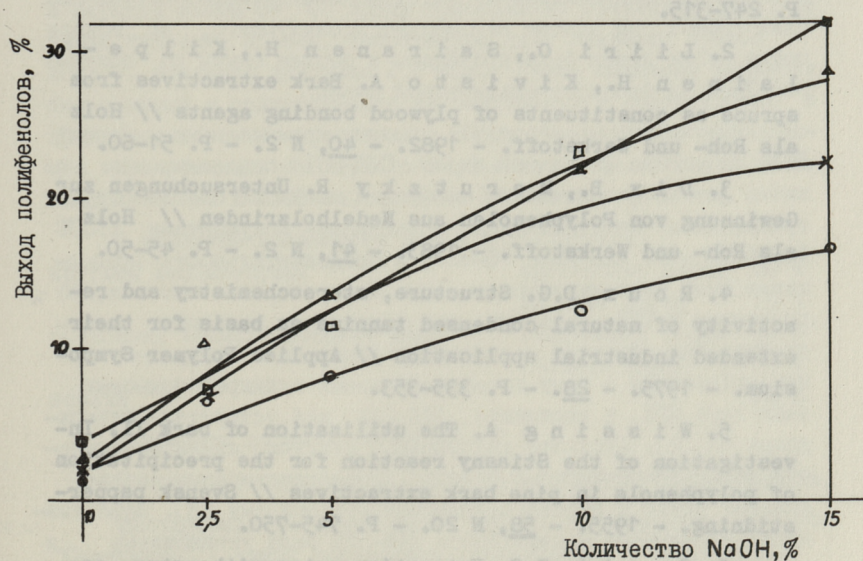


Рис. 6. Зависимость выхода полифенолов (в пересчете на кору), полученных из коры сосны от количества NaOH в экстрагенте при температурах:  
 ○ - 40°C; × - 60°C; △ - 80°C; □ - 95°C.

## Выводы

1. Изучены закономерности экстракции коры сосны (*Pinus sylvestris*) и ели (*Picea excelsa*) местных пород водными растворами щелочи.
2. Получены в оптимальных условиях экстракты с содержанием полифенолов по числу Стиесни 60-65 % (сосна) и 55-60 % (ель).
3. Выход экстрактивных веществ более 40 % является нецелесообразным вследствие увеличения в экстракте фенольных соединений.
4. Определены оптимальные условия экстрагирования: для ели содержание  $\text{NaOH}$  в экстрагенте 8-10 % при 100 °C, а для сосны 7-9 % и 80 °C соответственно.

## Литература

1. P i z z i A. Tannin based adhesives // J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. - 1980. - 18, N 2. - P. 247-315.
2. L i i r i O., S a i r a n e n H., K i l p e - l a i n e n H., K i v i s t o A. Bark extractives from spruce as constituents of plywood bonding agents // Holz als Roh- und Werkstoff. - 1982. - 40, N 2. - P. 51-60.
3. D i x B., M a r u t z k y R. Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenolen aus Nadelholzrinden // Holz als Roh- und Werkstoff. - 1983. - 41, N 2. - P. 45-50.
4. R o u x D.G. Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application // Applied Polymer Symposium. - 1975. - 28. - P. 335-353.
5. W i s s i n g A. The utilization of bark II. Investigation of the Stiasny reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives // Svensk papperstidning. - 1955. - 58, N 20. - P. 745-750.
6. S c o t t D.S. Extraction rates with water as a solvent // Pulp and Paper Magazine of Canada. - 1956. - N 4. - P. 139-151.

V. Kadarpiik

Separation of Polyphenols from Pine and Spruce Bark

Abstract

Alkaline extraction of pine (*Pinus sylvestris*) and spruce (*Picea excelsa*) bark has been studied. The optimum extraction parameters are: 8 to 10 % (spruce) and 7 to 9 % (pine) NaOH per bark weight at 100 or 80 °C, respectively. Under these conditions the spruce and pine bark give 40 to 45 % and 30 to 35 % of extractives, respectively. The extractives contain 55 to 60 % (spruce) and 60 to 65 % (pine) Stiasny polyphenols.

К.Д. Сиймер, Д.-А.А. Старкопф.  
И.М. Ласн, А.В. Петерсон

### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ОПЫТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОРЕАКТИВНОГО ФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В конце 1985 г. на Пярнуском экспериментальном домостроительном комбинате РО "Эстколхозстрой" сдан в эксплуатацию завод древесно-стружечных плит проектной производительностью 40 тыс.м<sup>3</sup> плит в год. Завод снабжен комплексным импортным оборудованием фирмы BISON (ФРГ) с участием фирмы RAUMA-REPOLA (Финляндия), а строительные-монтажные работы выполнены Пярнуским МСО. Разработанная фирмой BISON технология предусматривает изготовление древесно-стружечных плит (ДСтП) на основе карбамидного связующего, но вскоре после пуска линии были проведены и первые опыты по получению ДСтП на фенолформальдегидной смоле.

Результаты производства опытных промышленных партий ДСтП на основе фенольной смолы СФЖ-3014 показали, что по своим физико-механическим свойствам плиты не соответствуют требованиям, предъявляемым нормативными документами (ГОСТ 10632-77 и ТУ 223 ЭССР 76-86), и продолжительность прессования плит относительно длинная. Лабораторными опытами, проведенными в ТПИ, показано, что устранению названных недостатков способствует модификация фенольного связующего путем добавления к нему высокореактивных алкилрезорциновых смол типа ДФК, в частности, ДФК-23А как ускорителя отверждения [1, 2]. Сущность ускоряющего действия алкилрезорциновой смолы заключается в реакции сополиконденсации оксиметильных групп с высокореактивными резорцинами [3]. Эффективность применения модификатора ДФК-23А была установлена и лабораторными испытаниями в исследовательском центре фирмы BISON.

Результаты лабораторных исследований определяли целесообразность организации в июне 1986 г. на заводе ДСтП цикла производственных опытов по применению модификатора ДФК-23А при изготовлении плит. В настоящей статье представлены основные результаты проведенных опытов.

Ниже приводим краткое описание технологического процесса. Технология, разработанная фирмой BISON, предусматривает формирование ковра ДСтП методом воздушной сепарации. Стружечный ковер формируется на сплошной стальной ленте. Для повышения производительности используется предварительная подпрессовка под давлением до 1 МПа при температуре до 70 °С. Прессование производится в одноэтажном прессе, который имеет рамочную конструкцию с верхним давлением. Для регулировки толщины плиты используется механизм клиньев, расположенный под головками цилиндров пресса. Удельное давление главного пресса 3 МПа и температура до 215 °С. На рисунке приведены технологическая схема и основное оборудование при изготовлении ДСтП.

Условия прессования при настоящих испытаниях следующие. Температура нижней плиты предварительного пресса 70 °С и верхней плиты 60 °С. Время прессования составляло 2/3 от цикла главного пресса. Температура плит главного пресса 200 °С, удельное давление 2,5 МПа. Режим снижения давления был плавный и поддерживался автоматически в соответствии с продолжительностью прессования. Продолжительность прессования варьировалась от 11,3 до 17,3 с/мм плиты. Размеры готовых плит 2600 x 9650 мм, толщина 19 мм.

В качестве древесного сырья использовали

круглый лесоматериал	лиственных пород	50 %
	хвойных пород	10 %
привозная технологическая щепка	лиственных пород	15 %
	хвойных пород	15 %
опилки		10 %

Влажность стружки составляла 2 % .

Содержание парафина - 1,2 % от абсолютно сухой стружки.

Фенолформальдегидная смола СФМ-3014, полученная из ПО "Сланцехим", имела показатели, приведенные в таблице I.

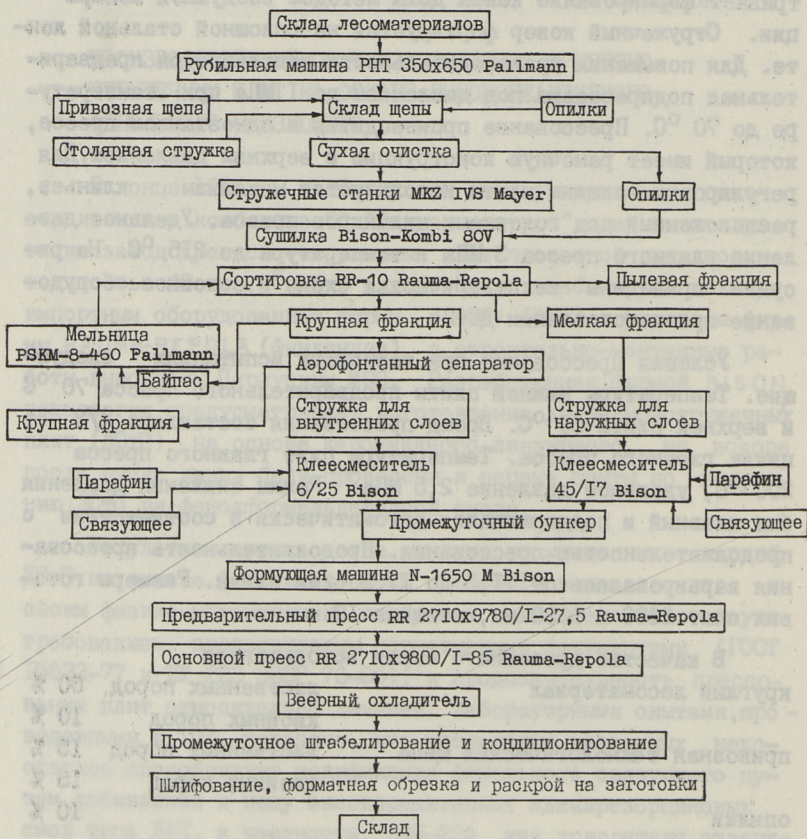


Рис. Технологическая схема производства древесно-стружечных плит на Парнском экспериментальном домостроительном комбинате РО "Эсткохозстрой".

Т а б л и ц а I

Физико-химические свойства исходных смол, использованных для изготовления древесно-стружечных плит

Показатели	Смола СФЖ-3014	Смола ДФК-23А
Плотность, г/см <sup>3</sup>	I,2II	I,144
Водородный показатель (рН среды)	II,7	9,1
Вязкость, с (ВЗ-4)	40,0	41,5
Сухой остаток, %	47,1	51,9
Содержание щелочи, %	7,0	2,95
Содержание свободного фенола, %	0	1,1
Содержание свободного формальдегида, %	0,1	0

Опытная партия модификатора ДФК-23А в количестве двух тонн была изготовлена в экспериментальном цехе Раплаского МСО в соответствии с рецептурой и технологией, предлагаемой лабораторией сланцехимического синтеза ТПИ. В качестве сырья при этом использовались сланцевые двухатомные фенолы "Алкирез" с содержанием гидроксильных групп 13,8 мэкв/г. Характеристика смолы ДФК-23А приведена в таблице I.

Промышленные испытания по изготовлению ДСтП на фенольном связующем были проведены в пяти сериях (таблица 2).

При всех вариантах для ускорения отверждения смолы СФЖ-3014 использовался 50%-ный водный раствор карбоната калия, широко применяемый для этой цели в зарубежной практике. Ускоряющее действие  $K_2CO_3$  состоит, видимо, в физическом воздействии на отверждающуюся систему способствующем разделению смоляной и водяной фаз в ходе отверждения связующего [4]. Во всех партиях применялись равные количества  $K_2CO_3$ , а именно: в наружных слоях 4,6 и во внутреннем слое 7,8 массовых частей 50%-ного раствора карбоната калия, рассчитанных на 100 массовых частей фенольной смолы СФЖ-3014. При данном оборудовании связующее дозируется по объему.

В первом, т.е. в базовом варианте, единственным ускорителем являлся карбонат калия. Во всех других сериях со-

Т а б л и ц а 2

Использованные рецептуры и расход связующего при изготовлении древесно-стружечных плит

№ се- рии	Слои	Рецептуры связующего, мас.ч				Расход связующего на 100 мас.ч сухой стружки			
		ФФЖ-3014	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50%-ный	ДФК-23А	Формалин 37%-ный	в литрах на 100 кг	в мас. ч. по сухим компонентам		
							ФФЖ-3014	ДФК-23А	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
I	Наружный	100	4,6	-	-	13,2	7,2	-	0,35
	Внутренний	100	7,8	-	-	17,3	9,3	-	0,77
II	Наружный	100	4,6	-	-	13,2	7,2	-	0,35
	Внутренний	100	7,8	10,0	-	17,3	8,5	0,91	0,70
III	Наружный	100	4,6	5,9	-	13,2	6,8	0,43	0,33
	Внутренний	100	7,8	10,0	-	17,3	8,5	0,91	0,70
IV	Наружный	100	4,6	5,9	-	15,8	8,2	0,52	0,40
	Внутренний	100	7,8	10,0	-	19,6	9,6	1,03	0,80
V	Наружный	100	4,6	-	-	15,8	7,2	-	0,35
	Внутренний	100	7,8	10,7	1,3	19,6	8,3	0,98	0,69



вместно с раствором карбоната применялась и алкилрезорциновая смола ДФК-23А. Во второй серии модификатор ДФК-23А применялся только во внутреннем слое, в третьей серии — как во внутреннем, так и в наружном слоях плит. Четвертая серия отличалась от третьей увеличенным количеством добавляемого связующего. В пятой серии использовали модификатор ДФК-23А вместе с дополнительным количеством формальдегида (в виде 37%-ного формалина) для доведения молярного соотношения алкилрезорцинов к формальдегиду до 1:1.

Показатели физико-механических свойств ДСтП, изготовленных на основе модифицированного связующего, приведены в таблице 3.

Результаты опытов при всех вариантах с прибавлением алкилрезорциновой смолы ДФК-23А к фенольной смоле СФЛ-3014 показывают, что применение модификатора в составе связующего позволяет сократить продолжительность горячего прессования ДСтП, даже в случае использования его только во внутреннем слое плит. По сравнению с базовым вариантом (первая серия), применение модификатора ДФК-23А вместе с формалином (пятая серия) уменьшило продолжительность цикла прессования примерно на 3 с/мм толщины плиты. В обоих случаях, при исследованных скоростях прессования, прочностные показатели плит оказались ниже требуемых значений. В нормативных документах даны следующие величины для плит марки П-3: прочность при статическом изгибе 24,51 МПа и прочность при растяжении перпендикулярно пласти 0,392 МПа. Следует отметить, что в промышленной практике при выработке ДСтП на фенольном связующем эти значения до сих пор не достигнуты. Поэтому, пока в базовом варианте, т.е. без применения модификатора ДФК-23А, названные нормативные величины не достигнуты, трудно окончательно вывести ускоряющее действие модификатора.

Результаты испытаний показывают, что прибавление алкилрезорциновой смолы к фенольной смоле повышает прочность ДСтП при статическом изгибе и растяжении перпендикулярно пласти до величин, предусмотренных в нормативных документах. Наилучшие прочностные характеристики получены при четвертом варианте, в котором расход связующего на струж-

Т а б л и ц а 3

Физико-механические показатели древесно-стружечных плит, изготовленных на основе модифицированного фенольного связующего

№ серии	Продолжительность прессования, с/мм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа, при статическом изгибе	Набухание за 24 ч, %		Водопоглощение за 24 ч, %	Содержание свободного формальдегида, мг/100 г*
				растяжении	перпендикулярно плас-ти		
I	2	3	4	5	6	7	8
I	17,3	784	23,9	0,37	27,3	63,7	-
	16,2	788	25,1	0,35	28,9	64,7	7,0
	15,2	783	24,9	0,31	28,2	65,3	3,8
	14,1						
	13,6						
показатели не определялись							
плита расслаивалась							
II	15,7	787	24,0	0,40	23,7	54,7	-
	14,6	778	25,4	0,40	22,0	53,9	4,5
	13,6	772	24,4	0,37	24,1	58,1	3,9
	13,1						
	12,5						
плита расслаивалась							
III	16,2	785	25,9	0,56	17,8	46,9	-
	15,2	778	26,1	0,38	17,2	46,4	-
	14,1	777	25,6	0,41	20,1	52,3	4,8
	13,1	768	25,1	0,41	13,6	39,5	-

Продолжение табл. 3

I	2	3	4	5	6	7	8
12,5			плита	расслаивалась			
12,0			плита	расслаивалась			
IV							
16,2		792	26,7	0,39	21,2	49,8	-
15,7		783	29,0	0,42	12,1	38,3	-
14,6		783	27,8	0,44	8,1	36,2	3,9
13,6		779	25,4	0,48	20,0	29,7	5,2
13,1			плита	расслаивалась			
12,5			плита	расслаивалась			
U							
14,5		769	25,5	0,44	24,9	71,6	6,7
13,4		746	20,2	0,33	34,3	86,9	4,9
12,4		749	23,9	0,37	26,0	68,4	-
11,3			плита	расслаивалась			

\* Определено Т. Варесом перфораторным методом EN 120.

ку наибольший. Прочность плит при статическом изгибе достигала 29 МПа и растяжении перпендикулярно пласти 0,5 МПа.

Основными недостатками качества ДСтП при всех проведенных испытаниях являются высокие значения набухания и водопоглощения, даже при лучших результатах значительно превышая приведенные в нормативных документах значения. Сравнивая варианты с использованием модификатора ДФК-23А и без него, можно заключить, что добавление алкилрезорциновой смолы в некоторой степени снижает набухание и водопоглощение плит.

Следует отметить, что в проведенных опытных сериях использовали сравнительно низкий расход сухой смолы (наруж. слой 7-8 %, внутр. слой 9-10 % на сухую стружку). Это вызвано необходимостью поддерживать влажность стружечного пакета ниже 12 %, иначе в конце цикла прессования происходит расслаивание плиты. Увеличение количества связующего при влажности выше 12 % малоэффективно и не позволяет выпускать плиты с нужными физико-механическими показателями.

#### В ы в о д ы

1. Проведены промышленные опыты по изготовлению и испытанию древесно-стружечных плит на основе фенольного связующего.

2. Добавление к фенольной смоле СФЖ-3014 алкилрезорцинового модификатора ДФК-23А повышает скорость отверждения связующего, тем самым и скорость горячего прессования плит, что позволяет увеличить производительность линии.

3. Применение модификатора ДФК-23А позволяет получить древесно-стружечные плиты, превышающие по своим прочностным показателям плиты, изготавливаемые на основе только фенольной смолы СФЖ-3014 с 50%-ным раствором карбоната калия.

4. Использование модификатора ДФК-23А вместе с дополнительным количеством формальдегида в составе связующего не повышает содержание свободного формальдегида в плитах, которое составляет при всех проведенных испытаниях 4-7 мг/100 г.

## Л и т е р а т у р а

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

2. Р е й с к а Р.А., С и й м е р К.Д. О возможностях применения сланцевых фенолов для изготовления древесно-стружечных плит // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1985. - № 607. - С. 75-82.

3. С и й м е р К.Д., К р и с т ь я н с о н П.Г., Р е й с п е р е А.А. Влияние алкилрезорцинов на отвержденные фенолформальдегидной смолы // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1983. - № 555. - С. 23-33.

4. С о к о л о в Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. - М.: Химия, 1979. - С. 164-184.

K. Siimer, J.-A. Starkopf, I. Lasn,  
A. Peterson

### Industrial Experiment of Manufacturing Particle Boards Using Highly Reactive Phenolic Binder

#### Abstract

Study of manufacturing and testing of particle boards with phenol-formaldehyde resin SFG-3014 as a binder and alkylresorcinolic modifier DFK-23A as an accelerator has been performed in the Pärnu Experimental House-Building Plant.

Addition of 6 to 10 pbw of modifier per 100 pbw of SFG-3014 shortened the cycle of hot pressing approximately by 3 s/mm thickness. The presence of highly reactive alkylresorcinols in the binder enhanced the mechanical strength of boards. An additional amount of formaldehyde introduced with the DFK-23A modifier did not increase the content of free formaldehyde the amount of which was from 4 to 7 mg/100 g board in all experiments.

## ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Использование древесно-стружечных плит (ДСтП) в панельном домостроении позволяет существенно снизить трудозатраты и расход высоко сортной древесины при строительстве домов. Плиты для домостроения должны иметь особые свойства, в числе которых важное значение имеет огнестойкость.

Компоненты ДСтП, древесина и смола, являются горючими материалами, причем большей огнестойкостью обладает смола, которая несколько повышает и огнестойкость плит по сравнению с цельной древесиной [1].

Карбамидоформальдегидные (КФ) смолы при температурах около 250 °С разлагаются с выделением газов, препятствующих горению: аммиака, углекислого газа и водяного пара.

Фенолоформальдегидные (ФФ) смолы более термостойки и только при 100 °С теряют 50 % своей массы, поэтому некоторые исследователи считают ДСтП на основе ФФ смол более огнестойкими по сравнению ДСтП на основе КФ смол [2, 3].

Самостоятельное горение материалов невозможно, если тепловой эффект горения меньше количества тепла, получаемого от источника зажигания. Около 80 % теплоты сгорания древесины приходится на образующиеся в результате горения летучие вещества. Для повышения огнестойкости необходимо препятствовать образованию летучих веществ, что достигается изменением направления процесса пиролиза каталитической деструкцией древесины, вызванной кислотами и солями, диссоциирующими ниже 280 °С [4].

Положительное влияние антипиренов объясняют также снижением коэффициента температуропроводности карбонизованного остатка [5] и образованием негорючих газов или защитной пленки (например, стекловидного расплава окиси фосфора), предотвращающих доступ кислорода в зону горения.

Важное значение в огнезащите древесины имеют химические реакции взаимодействия активных компонентов антипирена с высокомолекулярными компонентами древесного комплекса при нагревании. Наибольшую реакционную способность имеют фосфорные и другие кислоты, их соли и органические соединения со свойствами оснований (карбамид, дициандиамид и т.д.).

Исследования, выполненные методом электронного парамагнитного резонанса показали, что некоторые антипирены (галогенные и фосфорные соединения) снижают количество активных радикалов, обрывая цепную реакцию процесса горения [6, 7].

Эффективный расход антипирена составляет обычно больше 10 % от абсолютно сухой древесины, но строгой зависимости огнестойкости древесины от количества антипирена не установлено [8].

Наиболее распространенные в огнезащите древесины антипирены (фосфаты аммония, сульфат аммония и др.) испытаны и в ДСтП [2, 8, 9], однако их использование связано с технологическими трудностями и влечет за собой снижение физико-механических показателей плит. По этой причине до настоящего времени ДСтП с повышенной огнестойкостью отечественной промышленностью не выпускаются.

Целью данной работы было исследование технологических режимов изготовления ДСтП с антипиренами, обеспечивающими хорошую огнестойкость без существенного ухудшения физико-механических свойств.

Экспериментальная часть. В лабораторных условиях изготовлялись однослойные ДСтП толщиной 13 мм и плотностью 750-800 кг/м<sup>3</sup> с использованием карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ в количестве 12 % и фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014 в количестве 11 % от абсолютно сухой стружки.

Осмоление стружки осуществлялось в горизонтальном лопастном смесителе в течение 10 минут при скорости вращения ротора 25 об/мин. Антипирены вводились разными способами: в виде порошка в смолу (С) или в осмоленную стружку (ОС), или же распылением водного раствора на влажную стружку (ВС) перед сушкой.

Прессование ДСП размерами 250x250 мм проводилось в гидравлическом прессе с электрообогревом при температуре 200 °С и давлении 1,5 МПа. Продолжительность прессования при использовании КФ смолы составляла 4 минуты и с ФФ смолой - 5 минут.

Огнестойкость ДСП определялась методом огневой трубы (ГОСТ 12.1.044-84) и физико-механические показатели в соответствии с ГОСТ 10632-77.

Результаты и обсуждение. Для характеристики горючести необработанных антипиренами ДСП были проведены сравнительные испытания ДСП заводского и лабораторного изготовления, а также цельной древесины и фанеры. Результаты испытаний приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Огнестойкость древесных материалов

№ опыта	Материал	Толщина, мм	Продолжительность, с		Потери массы, %
			зажигания	самостоятельного горения	
1.	Древесина (береза)	13	60	210	91,0
2.	Фанера (березовая)	3	30	60	98,0
3.	ДСП (КФ смолы)	13	105	410	77,6
4.	ДСП (ФФ смолы)	13	110	315	97,0
5.	ДСП (ФФ смолы), заводского изготовления	17	100	300	96,7

При испытаниях в огневой трубе образцы размерами 35x150 мм зажигают пламенем горелки до их устойчивого самостоятельного горения, но не более 120 секунд. Горючими являются материалы, самостоятельное пламенное горение и тление которых превышает 60 секунд и потеря массы в результате испытаний составляет более 20 %. Из таблицы I видно, что все испытанные материалы являются горючими. Ввиду большой длительности тления (более 20 мин) этот показатель не определялся. По длительности зажигания можно сделать вывод о несколько большей огнестойкости ДСП по сравнению с цельной древесиной и фанерой. В отличие от существующего мнения ре-



зультаты огневых испытаний указывают на большую огнестойкость плит, изготовленных с КФ смолой. Возможно, это объясняется выделением аммиака при сгорании КФ смол.

В таблице 2 представлены результаты испытания ДСтП, изготовленных со смолой КФ-МТ с антипиренными добавками.

Т а б л и ц а 2  
Свойства древесно-стружечных плит, изготовленных со смолой КФ-МТ с антипиренными добавками

№ опыта	Антипирен		Свойства ДСтП			
	Состав	Способ введения	Предел прочности, МПа		Разбухание, %	Потеря массы в огневой трубе, %
			стат. изгиб	растяжение		
1.	Без антипирена	-	22,7	1,00	22,8	77,7
2.	Сульфат аммония	BC	13,7	0,19	88,7	5,6
3.	Сульфат аммония	OC	18,2	0,79	39,0	10,7
4.	Диаммоний-фосфат	BC	11,4	0,32	114,6	5,9
5.	Диаммоний-фосфат	OC	11,7	0,20	170,0	7,4
6.	Борная кислота, сульфат аммония, аммоний хлористый	C	12,4	0,23	97,4	9,9

Антипирены вводились в количестве 10 % от абсолютно сухой стружки, за исключением опыта № 6, где суммарное количество антипиренов составило 6 % при соотношении компонентов 2:1:1. В качестве показателя огнестойкости приведена только потеря массы при огневом испытании, так как самостоятельного горения и тления образцов, изготовленных с антипиренами, не наблюдалось. Из таблицы 2 видно, что при использовании карбамидной смолы антипирены обеспечивают хорошую огнестойкость ДСтП, но при этом значительно ухудшаются их физико-механические свойства, особенно водостойкость.

Физико-механические свойства плит зависят также от способа введения антипиренов. Покрытая смолой стружка защищена

от прямого воздействия антипиренов, поэтому лучшие результаты были достигнуты при добавлении антипирена в осмоленную стружку. В случае добавления в осмоленную стружку сульфата аммония прочность ДСТП снизилась не более чем на 20 %.

Использование диаммонийфосфата вызвало значительное замедление отверждения КФ смолы (продолжительность прессования увеличилась с 4 до 6 минут), в результате чего остались на низком уровне и физико-механические свойства ДСТП.

Технологически легче осуществить введение антипирена в смолу, но обычно это вызывает процесс коагуляции или гелеобразования. Наиболее приемлемым для введения в КФ смолу оказался антипиренный препарат, состоящий из борной кислоты, хлористого аммония и сульфата аммония [10]. Однако из таблицы 2 видно, что сильное ухудшение физико-механических свойств ДСТП исключает возможность его практического применения.

Известно, что водостойкость ДСТП обеспечивается использованием ФФ смол. В таблице 3 приведены свойства ДСТП, изготовленных со смолой СФЖ-3014 с антипиренными добавками в количестве 10 % от абсолютно сухой стружки. В комплексных препаратах соотношение компонентов составило 1:1.

Т а б л и ц а 3

Свойства древесно-стружечных плит, изготовленных со смолой СФЖ-3014 с антипиренными добавками

№ опыта	Антипирен		Свойства ДСТП			
	Состав	Способ введения	Предел прочности, МПа		Разбухание, %	Потеря массы в огневой трубе, %
			стат. изгиб	растяжение		
1	2	3	4	5	6	7
1.	Без антипирена	-	23,7	0,97	25,1	97,0
2.	Сульфат аммония	BC	10,7	0,43	56,0	5,7
3.	Сульфат аммония	OC	21,2	0,59	20,8	15,0
4.	Сульфат аммония, карбамид	OC	21,9	0,39	22,3	23,6
5.	Диаммонийфосфат	OC	22,1	0,73	24,7	9,2
6.	Диаммонийфосфат, карбамид	OC	25,2	0,54	18,5	25,2

1	2	3	4	5	6	7
7.	Диаммонийфосфат, сульфат аммония	OC	22,0	0,85	19,1	9,5
8.	Хлористый аммоний	OC	21,2	0,68	19,2	9,3

При введении антипиренов в осмоленную стружку разбухание ДСтП не увеличилось. Наиболее приемлемым оказалось использование диаммонийфосфата или его смеси с сульфатом аммония. В этом случае снижение показателей механической прочности плит колеблется в пределах от 7 до 20 %. Потеря массы в огневой трубе этих образцов не превысила 10 %, но в отличие от ДСтП, изготовленных с КФ смолами, наблюдалось самостоятельное горение или тление в течение 30–45 секунд. Однако это не превышало величины, допускаемой для трудногорючих материалов.

Сравнительно хорошие результаты были получены также при использовании в качестве антипирена хлористого аммония. Антипиренные свойства карбамида оказались слишком слабыми и, кроме того, замена 50 % сульфата аммония или диаммонийфосфата карбамидом вызвала заметное снижение предела прочности на растяжение перпендикулярно пласти. Это связано, очевидно, с замедлением отверждения ФФ смолы.

Результаты, полученные для образцов с антипиренами, введенными распылением водного раствора сульфата аммония на стружку перед сушкой, доказывают нежелательность прямого контакта антипирена с древесиной и в случае использования ФФ смол. В отличие от огнезащиты массивной древесины в ДСтП разрушительное влияние антипиренов на компоненты древесины усиливается высокой температурой сушки стружки и прессования плит.

Проведенные исследования показали, что промышленное изготовление трудногорючих ДСтП с недефицитным неорганическими антипиренами возможно при использовании в качестве связующего ФФ смол. Антипирены необходимо вводить в осмоленную стружку, что несколько снижает ее липкость. В производственных условиях при бесподдонном способе проессования из-за недостаточной липкости может произойти разрушение стружечных брикетов во время их загрузки в многоэтажный пресс. Поэтому предложенная технология может быть

рекомендована для линий с одноэтажными прессами или для поддонного способа прессования в многоэтажных прессах.

Возможности снижения отрицательного влияния антипиренов на прочность ДСТП требуют дополнительных исследований.

### В ы в о д ы

1. Изучены свойства древесно-стружечных плит, изготовленных с карбамидо- и фенолоформальдегидными связующими с добавлением антипиренов.

2. Установлена возможность получения древесно-стружечных плит повышенной огнестойкости (потеря массы в огневой трубе не более 10 %) с фенолоформальдегидной смолой при добавлении в осмоленную стружку антипирена в количестве 10 % от абсолютно сухой древесины.

3. Наиболее эффективным антипиреном для древесно-стружечных плит является диаммонийфосфат или его смесь с сульфатом аммония.

4. Для производства древесно-стружечных плит повышенной огнестойкости с недефицитными неорганическими антипиренами невозможно использовать карбамидоформальдегидную смолу ввиду заметного снижения водостойкости.

### Л и т е р а т у р а

1. Шварцман Т.М. Производство древесно-стружечных плит. - М.: Лесная промышленность, 1977. - 321 с.

2. Говырин Б.А., Маслакова Е.А., Каплунова О.Е. Способы огнезащиты древесно-стружечных плит // Плиты и фанера: Экспресс-информация / ВНИПИЭИлеспром. - 1982. - Вып. II. - 12 с.

3. Lehmann G., Günther B. Phenoplastgebundene Spanplatten aus Holzresten im Schwammkellertest // Holztechnologie. - 1984. - S. 246-249.

4. Леонович А.А. Теоретические аспекты снижения горючести древесины // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. - Л., 1980. - Вып. 6. - С. 18-22.

5. N a n o s s y A.I. Flame retardant effects on thermal properties of wood-char studied by the transient method // - Wood Sci. - 1978. - V. 11, N 2. - P. 111-117.

6. S a t o n a k a S e i c k i. Fireproofing of wood and related materials // Adv. Fire Retardants. Part 2. - Westport, Conn., 1972. - P. 74-98.

7. П о к р о в с к а я Е.Н., Н и к и ф о р о в а Т.П., Н е д о ш и в и н Ю.Н. Огнезащитное действие некоторых фосфорсодержащих соединений // Химия древесины. - 1984. - № 3. - С. 99-102.

8. Л е о н о в и ч А.А. Снижение горючести древесных плит и фанеры // Плиты и фанера: Обзорная информация / ВНИПИЭИлеспром. - 1982. - Вып. 3. - 36 с.

9. Г о в ы р и н Б.А., М а с л а к о в а Е.А., К а п л у н о в а О.Е. Огнезащита неорганическими антипиренами древесно-стружечных плит на фенолоформальдегидном связующем СФЖ-3014 // Вопросы производства древесных плит. - Балабаново: ВНИдрев, 1979. - С. 61-67.

10. Д в о й р и н а Г.Я., Н о в и к о в а Г.В., Г р о м о в а Н.А. Исследование возможности повышения водостойкости и огнестойкости древесно-стружечных плит в процессе их производства // Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1983. - С. 6-13.

R. Reiska, O. Demidenko

### Increasing of Fire Resistance of Particle Boards

#### Abstract

Fire resistance and physico-mechanical properties of particle boards in various preparing conditions are studied.

It has been found that with the use of ammonium phosphate or its mixture with ammonium sulphate and phenol formaldehyde resin, particle boards of improved fire resistance, although with about 7 - 20 % lower strength, can be made.

In regard to strength properties, fireproofing agents have to be added to the resin-mixed particles in the form of powder. The use of the urea formaldehyde resins containing inorganic fireproofing agents is not recommended because of the loss of water resistance.

Р.А. Рейска, Т.К. Капс,  
Т.О. Таупере

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МЯГКИХ ДРЕВЕСНО-ВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

В сырьевой базе производства древесно-волоконистых плит (ДВП) происходит увеличение доли лиственных пород. В результате этого падает качество плит, так как относительно короткие и жесткие волокна лиственной древесины не могут обеспечить их требуемую прочность.

Проблемы качества ДВП в связи с увеличением использования лиственного сырья актуальны и в Эстонской ССР, в первую очередь, на ДОК "Вийснурк", выпускающем мягкие ДВП марки М-2.

Одним из путей предотвращения снижения механической прочности ДВП является использование связующих, из которых в производстве твердых ДВП широкое распространение получили фенолоформальдегидные (ФФ) смолы. Доказана также эффективность многих других добавок, как карбамидоформальдегидных (КФ) и меламиноформальдегидных смол, полиизоцианатов, нефтеполимерных смол и т.д. [1]. Хорошие результаты получены с фенолглинформальдегидной смолой [2] и продуктом конденсации карбамида с поливиниловым спиртом [3].

При мокром способе производства ДВП упрочняющие добавки вводятся обычно в волокнистую массу в виде водных растворов, эмульсий или дисперсий. Менее распространены способы поверхностного проклеивания, которые однако более перспективны с точки зрения экономии проклеивающих веществ и охраны окружающей среды [1].

Вопросы повышения прочности мягких ДВП сравнительно мало изучены. Существует мнение, что малая контактная поверхность между волокнами в плитах низкой плотности снижает эффективность применения клеевых смол.

В Ленинградской ЛТА им. С.М. Кирова проведена работа, в результате которой установлено, что введение в пропарочную камеру дефибратора резорцина в количестве 0,3-1,0 % от массы волокна позволяет улучшить свойства мягких ДВП [4]. В качестве связующих для мягких ДВП мокрого формирования предлагается крахмал, обработанный фосфорной кислотой [5], при сухом способе формирования используются вспененные карбамидо-, феноло- и меламиноформальдегидные смолы [6].

Целью данной работы было изучение возможности улучшения механических свойств мягких ДВП с повышенным содержанием листовых волокон применением упрочняющих добавок.

Экспериментальная часть. В лабораторных условиях из волокнистой массы ДОК "Вийснурк" были изготовлены мягкие ДВП толщиной 12 мм и плотностью 190 кг/м<sup>3</sup>. Отлив ДВП осуществлялся в цилиндрической отливной установке диаметром 210 мм. Для прессования использовался гидравлический пресс с размерами плит 300 x 300 мм. Продолжительность прессования составляла от 15 до 30 минут, в зависимости от породного состава волокнистой массы.

Связующее наносилось на обе стороны плиты распылителем перед прессованием в виде водного раствора концентрацией 2-4 %. Плиты высушивались в сушильном шкафу при температуре 165 °С в течение 2,5-3 часов до абсолютно сухого состояния. Вентилятором была обеспечена скорость циркуляции воздуха в шкафу 0,8 м/с.

Перед испытанием плиты поддерживались в комнатных условиях до достижения равновесной влажности. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 19592-80, за исключением определения предела прочности при статическом изгибе, где ввиду малых размеров образцов расстояние между опорами составило 100 мм. Размол волокнистой массы с резорцинами проводился в лаборатории древесных плит и пластиков Ленинградской ЛТА им. С.М. Кирова. При исследовании процесса размола и влияния связующего на образование межволоконных связей использовался сканирующий электронный микроскоп BS-300 "Тесла".

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены результаты испытаний, иллюстрирующие влияние породного состава мягких

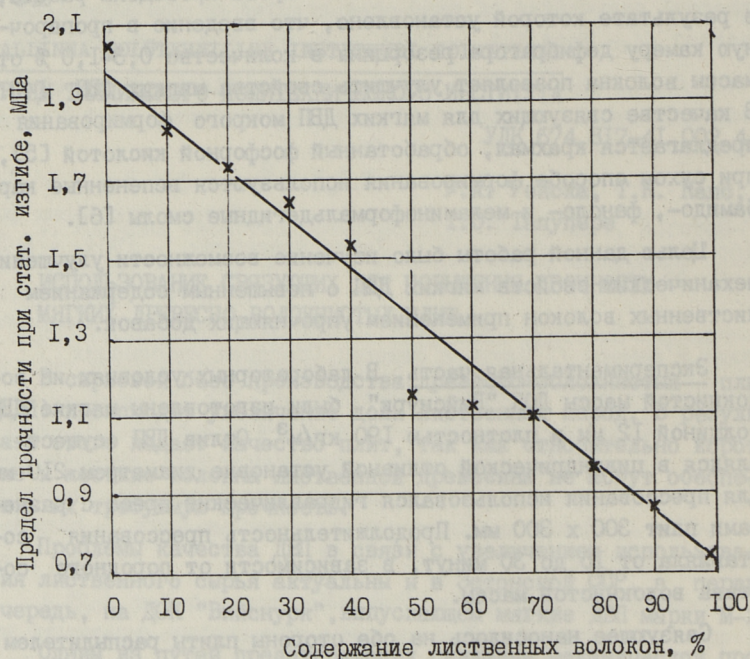


Рис. 1. Влияние содержания лиственных волокон на прочность ДВП.

ДВП на их прочность. Предел прочности ДВП при статическом изгибе с увеличением содержания лиственных волокон падает по линейной зависимости. Требуемая минимальная величина для марки М-2 соблюдается при содержании лиственных волокон в ДВП не более 60 %.

Для исследования возможности повышения прочности ДВП с повышенным содержанием лиственных волокон исследовались различные химические вещества. В процессе размола использовались резорцины и алкилрезорцины, которые вводились в паровую камеру дефибратора в количестве 1-3 % от абсолютно сухого волокна. Микрофотография размолотого с резорцином во-

Примечание: электронно-микроскопические исследования выполнены в ТПИ У.Л. Каллавуc.



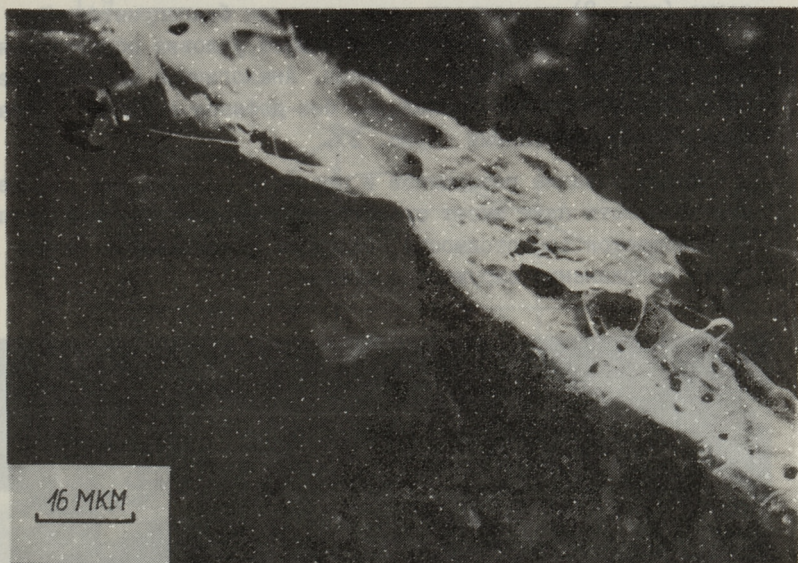


Рис. 2. Микрофотография волокон, размолотых с резорцином.

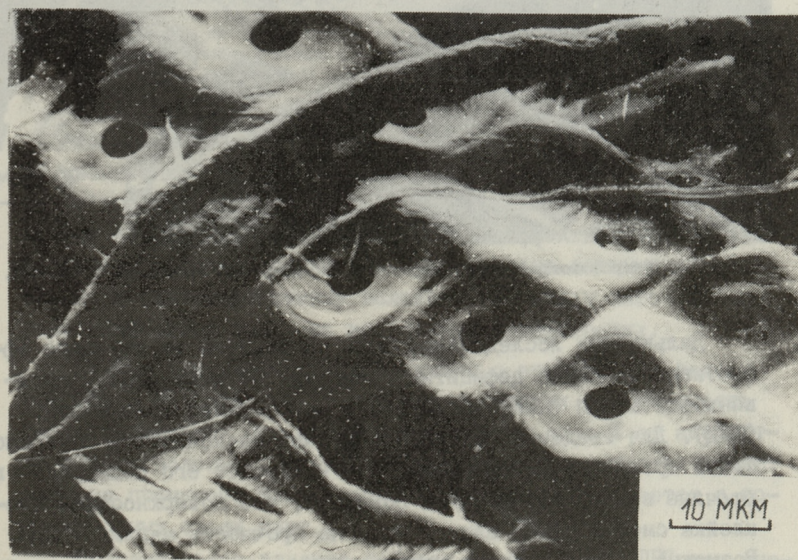


Рис. 3. Микрофотография волокон, размолотых без добавок.

локна (рис. 2) показывает, что резорцин благоприятствует фибрилляции и, следовательно, улучшает условия образования водородных связей между волокнами. Аналогичное влияние имеют и алкилрезорцины. Размолотые без добавок волокна остались малообработанными (рис. 3).

Использование резорцинов в процессе размола для повышения прочности плит имеет существенные недостатки: значительно повышается себестоимость продукции и появляется опасность загрязнения окружающей среды.



Рис. 4. Микрофотография поверхности ДВП, покрытой карбамидной смолой.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение эффективности менее дефицитных веществ: КФ и ФФ смол, поливинилацетатной (ПВА) дисперсии и карбоксиметилцеллозы (КМЦ). Для введения связующего использовался метод поверхностной проклейки распылением, что исключает его попадание в сточные воды. Исследования показали, что поверхностная проклейка смолой КФ-МТ влияет мало на прочность мягких ДВП. Возможно, это связано с неравномерным распределением смолы между волокнами, как это видно по микрофотографии поверхности ДВП на рис. 4.

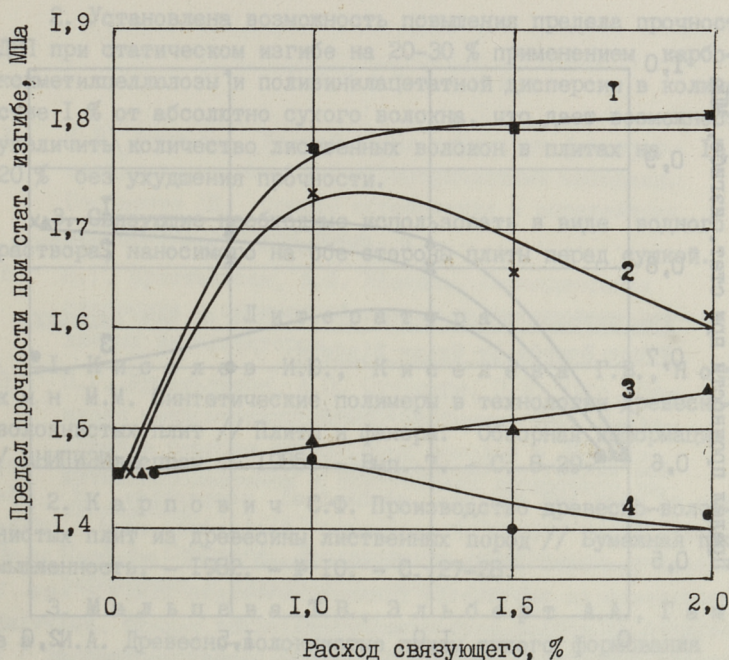


Рис. 5. Влияние связующих на прочность ДВП при соотношении лиственных и хвойных волокон 1 : 1:  
 1 - КМЦ; 2 - ПВА; 3 - СФЖ-3014; 4 - КФ-МТ.

ФФ смола СФЖ-3014 оказалась эффективной карбамидной, но увеличение предела прочности при статическом изгибе все же не превысило 5 % для ДВП с соотношением хвойных и лиственных волокон 1 : 1 (рис. 5). Малую эффективность фенольной смолы можно объяснить ее сравнительно легким проникновением в клеточную стенку волокон [7], ввиду чего снизилось количество смолы на контактных поверхностях.

Лучшие результаты были получены с применением растворов ПВА и КМЦ. На рис. 5 и 6 видно, что их эффективность резко повышается при увеличении расхода до 1 % от абсолютно сухого волокна. Дальнейшее увеличение количества влияет мало на прочность плит, поскольку связующее остается в поверхностных слоях плит.

Положительное влияние добавок на прочность ДВП тем значительнее, чем больше в композиции волокнистой массы листвен-

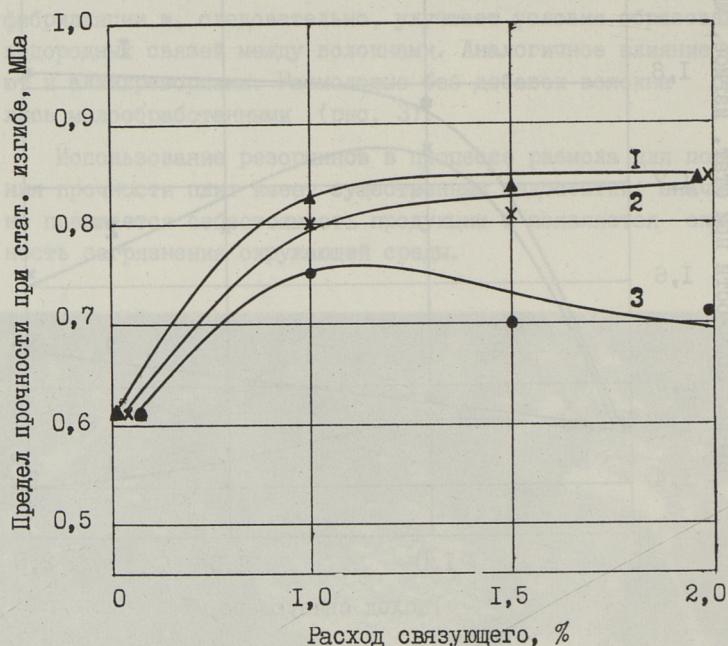


Рис. 6. Влияние связующих на прочность ДВП из 100%-ной лиственной массы:  
1 - СФЖ-3014, 2 - ПВА, 3 - КФ-МТ.

венных волокон. Так, например, при соотношении лиственных и хвойных волокон 1 : 1 ПВА обеспечит повышение предела прочности при статическом изгибе на 18 %, а при 100%-ной лиственной массе прочность ДВП повышается на 30 %.

Полученные результаты показывают возможность изготовления мягких ДВП требуемой прочности при высоком содержании лиственных волокон. На основе анализа данных, приведенных на рис. 1, 5 и 6, можно сказать, что нанесение на поверхность плит ПВА и КМЦ в количестве 1 % от абсолютно сухого волокна позволит увеличить содержание лиственных волокон в плитах на 15-20 % без ухудшения механической прочности.

#### Выводы

1. Исследовано влияние некоторых химических веществ на процесс размала и свойства мягких древесно-волокнистых плит с повышенным содержанием лиственных волокон.

2. Установлена возможность повышения предела прочности ДВП при статическом изгибе на 20-30 % применением карбоксиметилцеллюлозы и поливинилацетатной дисперсии в количестве 1 % от абсолютно сухого волокна, что дает возможность увеличить количество листовых волокон в плитах на 15-20 % без ухудшения прочности.

3. Связующие необходимо использовать в виде водного раствора, наносимого на обе стороны плиты перед сушкой.

### Л и т е р а т у р а

1. Киселев И.Ю., Киселева Г.В., Ноткин М.М. Синтетические полимеры в технологии древесно-волоконистых плит // Плиты и фанера: Обзорная информация / ВНИПИЭЛеспром. - 1985. - Вып. 7. - С. 8-29.

2. Карпович С.Ф. Производство древесно-волоконистых плит из древесины листовых пород // Бумажная промышленность. - 1982. - № 10. - С. 27-28.

3. Мальцева Т.В., Эльберт А.А., Гамова И.А. Древесно-волоконистые плиты сухого формования с использованием модифицированных добавок // Деревообрабатывающая промышленность. - 1980. - № 1. - С. 10-12.

4. Липцев Н.В., Закатин В.Н. Исследование хемосорбции резорцина древесным веществом в процессе гидротермической обработки при производстве древесно-волоконистых плит // Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1981. - Вып. 8. - С. 95-101.

5. Pridal J., Langer V., Franc V., Lusek L., Komarek K., Anetkovsky V., Naneil J. Fiberboard. /Ger. Offen. 2230429, 22.06, 1972.

6. Yamamoto T. Low specific gravity fiberboards. Jpn. Kokai. 7583455, 24.11, 1973.

7. Таннер Ю.А., Никиченко Л.А., Каллаус У.Л. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение УП. Влияние исходной концентрации алкилрезорцинового пропиточного состава на строение модифицированной древесины // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1984. - № 586. - С. 73-78.

R. Reiska, T. Kaps, T. Tapupere

Improvement of Strength Properties of Low Density  
Fiber Boards by Using Binders

Abstract

The effect of chemical additives on the milling process of wood and on the mechanical properties of low density fiber boards of increased deciduous wood fiber content has been studied. It was found that 20 to 30 % improvement in the static flexural strength limit can be achieved by adding carboxymethylcellulose or polyvinyl acetate dispersion to the fiber. The binder content of 1 % on dry fiber weight allows to increase the portion of deciduous wood in fiber boards to 15 to 20 % with no reduction of strength properties.

## С о д е р ж а н и е

1.	Х.В. Липпмаа. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение XIII. Основы образования и определения изомерного состава смол.....	3
2.	П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель. Сокоонденсация резорцина с оксиметилфенолами в присутствии различных катализаторов.....	14
3.	П.Г. Кристьянсон, А.О. Суурпере, З.В. Арро. Реакция амидометилирования. Сообщение XXII. Исследование реакции одноатомных фенолов с N-оксиметилкапролактамом в присутствии кислотного катализатора.....	26
4.	Ю.-А.А. Старкопф. Исследование отверждения резорциновых и алкилрезорциновых клеев.....	38
5.	Ю.А. Таннер, Л.А. Никитченко. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XIV. Структурные особенности пропитанной древесины березы в зависимости от режима модифицирования ее смолой ДФК-20.....	49
6.	М.А. Рийстоп, У.Л. Каллавус. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XV. Изучение изношенных поверхностей древесины.....	55
7.	Т.К. Капс, Т.К. Варес. Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение III. К перфораторному методу определения свободного формальдегида.....	65
8.	В.Р. Кадарпик. Выделение полифенолов из коры сосны и ели.....	71
9.	К.Ю. Сиймер, Ю.-А.А. Старкопф, И.М. Лася, А.В. Петерсон. Производственный опыт изготовления древесно-стружечных плит на основе высокорективного фенольного связующего.....	82

10. Р.А. Рейска, О.В. Демиденко. Повышение огнестойкости древесно-стружечных плит.....92

11. Р.А. Рейска, Т.К. Капс, Т.О. Таупере. Использование связующих для повышения прочности мягких древесно-волоконистых плит..... 100









## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ X

УДК 678.632\*523\*2I+543.422.23

Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение XIII.Основы образования и определения изомерного состава смол. Липпмаа Х.В. – Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 3–13.

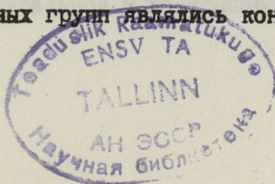
Обсуждены основы и особенности образования изомерного состава фенол-, резорцин- и 5-метилрезорцинформальдегидных поликонденсационных смол. Сравнением химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  ( $\text{XC } ^{13}\text{C}$ ) хроматографически разделенных димеров и ряда модельных соединений найдены эффекты различным образом расположенных заместителей в ароматических кольцах на  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  мостиковых метиленовых групп. В соответствии с правилами аддитивности  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  найдены инкременты для их расчета в образующихся гомо- и соолигомерах. Рассчитанные  $\text{XC } ^{13}\text{C}$  мостиковых групп применены для интерпретации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и определения изомерного состава ряда смол.

Таблиц – 2, рисунков – 1, библиографических наименований – 15.

УДК 678.632\*0\*2I:54I.127

Сококонденсация резорцина с оксиметилфенолами в присутствии различных катализаторов. Кристьянсон П.Г., Кёззель А.Ф. – Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 14–25.

Исследована реакция сококонденсации 6-оксиметил-2,4-диметилфенола, 4-оксиметил-2,6-диметилфенола и 4,6-диоксиметил-2-метилфенола с резорцином в расплаве в присутствии различных катализаторов: NaOH, бензойной, щавелевой и борной кислот, ацетатов цинка и магния. Основой для сравнения реакционной способности орто- и пара-оксиметильных групп являлись константы



скорости первого порядка в отношении оксиметильных групп и их линейная зависимость от количества катализаторов. При конденсации с резорцином кислотные и щелочные катализаторы увеличивают реакционную способность образующегося парабензилового катиона. Ионы двухвалентных металлов эффективно увеличивают скорости соконденсации. При этом сохраняется одинаковое соотношение скоростей соконденсации пара- и орто-оксиметильных групп.

Таблиц - 3, рисунков - 5, библиографических наименований - 9.

УДК 542.953:547.466.3+547.561

Реакция амидометилирования. Сообщение ХХП.  
Исследование реакции одноатомных фенолов с  
N-оксиметилкапролактамом в присутствии кислотного  
катализатора. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Арро  
З.В. - Труды Таллинского политехнического института,  
1987, № 646, с. 26-37.

Применение N-оксиметилкапролактама как монофункционального реагента в присутствии кислотного катализатора позволяет изучать реакцию электрофильного замещения в кольце фенола без дальнейшей конденсации. Продуктами реакции являются капролактамометильные производные фенола и N,N'-метиленидикапролактамы. Показано влияние количества и расположения метильных заместителей на реакционную способность отдельных положений фенолов. Установлено дезактивирующее действие капролактамометильной группы на дальнейшее замещение в фенолах. Показано предпочтительное замещение в параположение по сравнению с ортоположением, а также преимущественное образование 2,6-производных по сравнению с 2,4-производными.

Таблиц - 2, рисунков - 5, библиографических наименований - 8.

УДК 678.01.53:678.632\*523\*21

Исследование отверждения резорциновых и алкилрезорциновых клеев. Старкопф Ю.-А.А. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 38-48.

Исследование протекания отверждения разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев в течение двух лет. Растворители в отвержденном клее имеют экранирующее, затормаживающее влияние на дальнейшее структурирование. Усадка исследованных клеев равна объему улетучившихся растворителей. Прирост прочности пропорционален количеству улетучившихся растворителей. Структурирование разных резорциновых и алкилрезорциновых клеев имеет аналогичный характер.

Таблиц - 2, рисунков - 4, библиографических наименований - 5.

УДК 620.187

Термохимическое модифицирование древесины.

Сообщение XIV. Структурные особенности пропитанной древесины березы в зависимости от режима модифицирования ее смолой ДФК-20. Таннер Ю.А., Никитченко Л.А. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 49-54.

Исследовалась структура древесно-полимерного материала, полученного пропиткой древесины березы 20 и 30-процентными растворами смолы ДФК-20 в различных режимах. Показано, что условия модифицирования древесины оказывают заметное влияние на структуру клеточной стенки. Характер структурных изменений обуславливает различия в механических свойствах композиционного материала.

Рисунков - 3, библиографических наименований - 5.

УДК 678.632:621.693

Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XV. Изучение изношенных поверхностей древесины.

Рийстоп М.А., Каллавус У.Л. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 55-64.

С помощью сканирующего электронного микроскопа исследованы изношенные поверхности натуральной и модифицированной

ной смолой ДФК-20 березовой древесины. Истирание поверхностей проведено на шлифовальной шкурке и на ледяной дожке вдоль и поперек волокон. Также исследована поверхность изношенного в реальных условиях лыжного канта. Установлено, что износостойкость натуральной и модифицированной березы при истирании на шлифовальной шкурке вдоль волокон связана с защитными свойствами наружных слоев клеточной стенки против воздействия абразивных частиц. В процессе истирания лыжного канта в реальных условиях преобладает абразивный износ в поперечном направлении к волокнам.

Рисунков - 7, библиографических наименований - 9.

УДК 547.281.1:674.815

Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение III. К перфораторному методу определения свободного формальдегида. Капс Т.К., Варес Т.К. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 65-70.

Выделение свободного формальдегида при экстракции образцов разными растворителями было исследовано на примерах промышленных древесно-стружечных плит, изготовленных с карбамидоформальдегидным связующим. Найдено, что после 2-часового экстрагирования бензолом, толуолом и о-ксилолом доли выделяемого формальдегида относятся как 36,5:100:125,6 соответственно. Оказывается, что стандартизированный метод определения содержания свободного формальдегида EN 120 дает около 75 % от потенциального формальдегида в плите.

Исследовалось также распределение свободного формальдегида в древесно-стружечной плите по ее размерам. Показано, что в направлении плоскости плиты свободного формальдегида в средней зоне содержится на II % меньше, чем в крайних. По толщине плиты его содержание во внутренней зоне в I,3 раза больше, чем в наружной.

Таблиц - 2, рисунков - I, библиографических наименований - 5.

Выделение полифенолов из коры сосны и ели.

Кадарпик В.Р. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 71-81.

Изучены закономерности экстракции коры сосны (*Pinus sylvestris*) и ели (*Picea excelsa*) водными растворами щелочи. Выявлены оптимальные условия экстрагирования: 8 - 10 % NaOH на массу коры ели при 100 °С, 7-9 % при 80 °С для коры сосны соответственно. При этом из коры ели выделяется 40-45 %, а из коры сосны 30-35 % экстрактивных веществ, которые содержат 50-60 % (ель) и 60-65 % (сосна) полифенолов по методу Стиесни.

Таблиц - 3, рисунков - 6, библиографических наименований - 6.

УДК 674.815+678.632

Производственный опыт изготовления древесно-стружечных плит на основе высокорективного фенольного связующего.

Сиймер К.Ю., Старкопф Ю.-А.А., Ласн И.М., Петерсон А.В. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 82-91.

На Пярнуском экспериментальном домостроительном комбинате РО "Эстколхозстрой" проведены исследования по изготовлению и испытанию древесно-стружечных плит на основе фенолформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 и алкилрезорцинового модификатора ДФК-23А. Добавление модификатора в количестве 6-10 мас.ч. на 100 мас.ч СФЖ-3014 уменьшило продолжительность цикла горячего прессования примерно на 3 с/мм толщины плиты. Присутствие высокорективных алкилрезорцинов в составе связующего повысило прочностные показатели плит. Использование модификатора ДФК-23А вместе с дополнительным количеством формальдегида не увеличивает содержание свободного формальдегида в плитах, которое составляет при всех опытах 4-7 мг/100 г.

Таблиц - 3, рисунков - 1, библиографических наименований - 4.

УДК 674.049.3

Повышение огнестойкости древесно-стружечных плит.

Рейска Р.А., Демиденко О.В. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 92-99.

Исследованы свойства древесно-стружечных плит, изготовленных с карбамидо- и фенолформальдегидными связующими с добавлением антипиренов. Лучшие результаты получены при использовании диаммонийфосфата или его смеси с сульфатом аммония в количестве 10 % от абс. сухой стружки. В качестве связующего необходимо использовать фенолформальдегидную смолу СФЖ-3014.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 10.

УДК 674.817-41.002.4

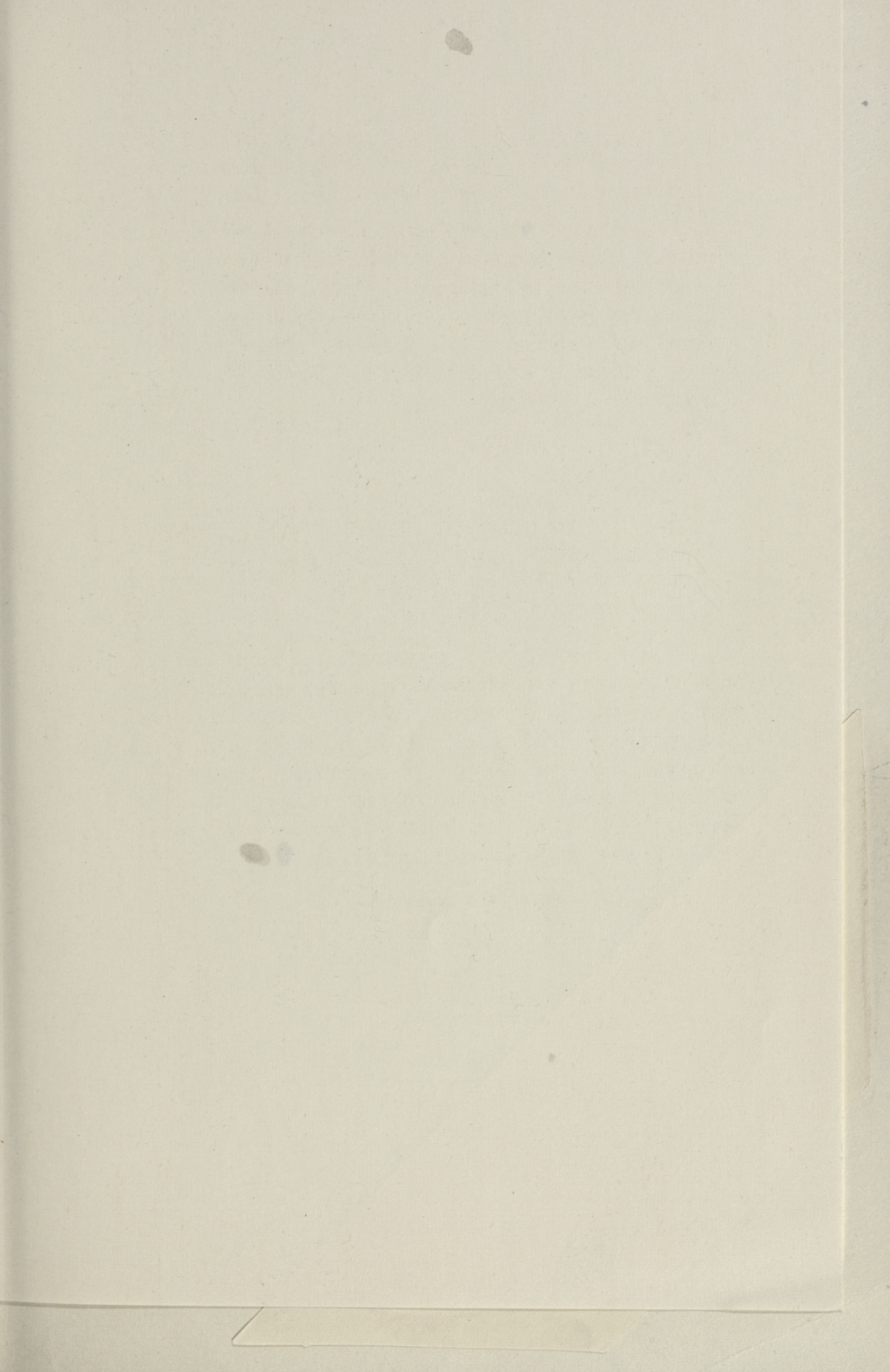
Использование связующих для повышения прочности мягких древесно-волоконистых плит.

Рейска Р.А., Капс Т.К., Таупере Т.О. - Труды Таллинского политехнического института, 1987, № 646, с. 100-108.

Исследовано влияние некоторых химических веществ на процесс размола и свойства мягких древесно-волоконистых плит с повышенным содержанием лиственных волокон. Нанесением раствора карбоксиметилцеллюлозы или поливинилацетатной дисперсии в количестве 1 % на поверхность волокнистого ковра, предел прочности плит при статическом изгибе повышается на 20-30 %, что дает возможность увеличить количество лиственных волокон в плитах на 15-20 %.

Рисунков - 6, библиографических наименований - 7.





УДК 674.049.3

Повышение огнестойкости древесно-стружечных плит.  
Рейста Р.А., Демидово В.В. - Труды Таллинского  
политехнического института, 1967, № 645, с. 92-99.

Исследованы свойства древесно-стружечных плит, изготовленных с карбамидо- и фенолформальдегидными связующими с добавлением антипиренов. Лучшие результаты получены при использовании диамонийфосфата или его смеси с сульфатом аммония в количестве 10 % от веса сухой стружки. В качестве связующего необходимо использовать фенолформальдегидную смолу ССБ-3014.

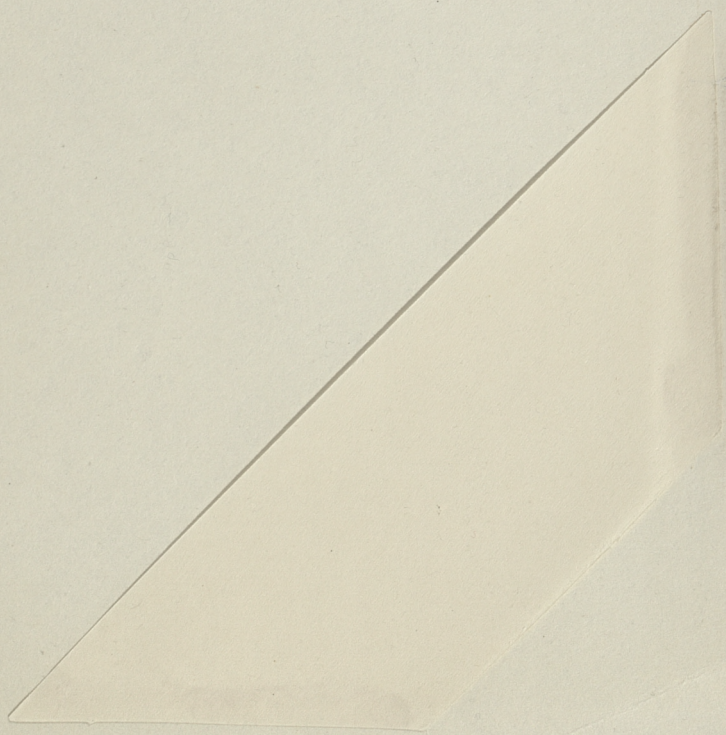
Таблиц - 3, схем, иллюстраций - 10.

УДК 674.817-41.002.4

Использование связующих для повышения прочности мягких древесно-волокнистых плит. Рейста Р.А., Кале Т.И., Талусаре Т.О. - Труды Таллинского политехнического института, 1967, № 645, с. 100-108.

Исследовано влияние некоторых химических веществ на процесс размола и свойства мягких древесно-волокнистых плит с повышенным содержанием деструкции волокон. Ненасыщенный раствор метилметил-акрилатов или поливинилацетатной дисперсии в количестве 1 % на поверхность волокнистого сырья, перед прочностью плит при статическом изгибе повышается на 20-30 %, что дает возможность увеличить количество деструкции волокон в сырье на 10-15 %.

Рисунки - 6, схем, иллюстраций - 7.



Цена 1 руб. 20 коп.