

BADANIA NAD WPŁYWEM NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI KLEJU FENOLOWO-FORMALDEHYDOWEGO ALPIT

Donata Krutul

Instytut Technologii Drzewnictwa Akademii Rolniczej w Warszawie

Dyrektor: prof. dr hab. Aleksander O. Korczewski

Synopsis: Przeprowadzono badania nad wpływem substancji modyfikujących na czas i temperaturę utwardzania kleju Alpit. Wpływ badanych substancji starano się wyjaśnić za pomocą interpretacji widm w podczerwieni. Skrócenie czasu otwartego i obniżenie temperatury utwardzania kleju Alpit uzyskano przy zastosowaniu nadtlenu benzoilu i czteroboranu sodowego — w mieszaninie z rezorcyną, paraformaldehydem i wypełniaczem — jako substancji modyfikujących.

I. GENEZA I CEL PRACY

Kleje oparte na żywicach fenolowo-formaldehydowych stosowane do klejenia drewna należą do najstarszych i najcenniejszych substancji wiążących. Do produkcji sklejek wodoodpornych stosowane są kleje fenolowo-formaldehydowe utwardzane na gorąco. Spoiny klejowe otrzymane z powyższych klejów charakteryzują się dużą wytrzymałością na ścinanie (na sucho), dużą odpornością na działanie wysokich temperatur (do $+200^{\circ}\text{C}$), wody w każdej temperaturze i pary wodnej (do 130°C), korozję chemiczną oraz zupełną odpornością na korozję powodowaną czynnikami biologicznymi.

Mimo tak ważnych zalet kleje te mają również wady, jak na przykład konieczność stosowania wysokiej temperatury ($140\text{-}150^{\circ}\text{C}$) do ich utwardzania. Powoduje to znaczne zużycie energii, a ponadto stykające się z gorącymi płytami drewno silnie wysycha. Podczas sezonowania często występuje odkształcenie sklejk, a tym samym zmniejszenie jej wartości użytkowej. Oprócz tego kleje fenolowo-formaldehydowe, stosowane w przemyśle sklejkowym w Polsce, wymagają po naniesieniu na fornir długiego czasu zasuszenia.

Niezbędne zasuszenie kleju na powierzchni forniru jest jednym z czynników ograniczających zwiększenie produkcji sklejk wodoodpornej. W związku z tym

postanowiono wykonać badania nad doborem substancji modyfikujących, przy użyciu których można by:

- obniżyć temperaturę utwardzania kleju fenolowo-formaldehydowego Alpit,
- wyeliminować albo skrócić czas zasuszania masy klejowej naniesionej na fornir,

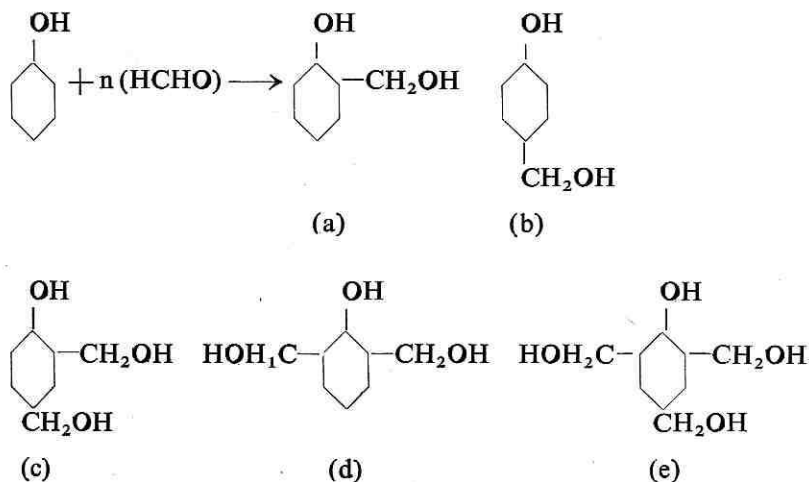
Prócz tego podjęto próbę wyjaśnienia zmian zachodzących podczas utwardzania nie modyfikowanej i modyfikowanej żywicy fenolowo-formaldehydowej oraz chemicznego działania stosowanych substancji modyfikujących na proces utwardzania tej żywicy.

II. OMÓWIENIE ZAGADNIENIA

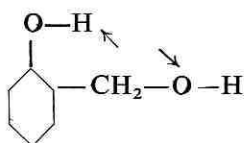
Żywice fenolowo-formaldehydowe należą do najwcześniej poznanych syntetycznych związków wielkocząsteczkowych. Pomimo licznych badań nad procesem kondensacji tych żywic nie ustalono dotychczas jednolitej teorii przebiegu reakcji [1].

Katalizatory nie tylko przyspieszają proces reakcji fenolu z formaldehydem, lecz wywierają także decydujący wpływ na właściwości otrzymanej żywicy. Beckeland i Lebach [1] wyróżniają na przykład trzy etapy w reakcji polikondensacji fenolu z formaldehydem w obecności katalizatora zasadowego.

W pierwszym etapie (stadium A) tworzy się polikondensat o budowie liniowej, rozpuszczalny w różnych rozpuszczalnikach (np. w alkoholu, acetonie, w mieszaninie alkoholu i benzenu). Zarówno stałe, jak i ciekłe żywice rezolowe, otrzymuje się przez stosunkowo krótkie ogrzewanie mieszaniny substancji wyjściowych w temp. poniżej 100°C. Produktami reakcji są fenoloalkohole. Zależnie od ilości stosowanego aldehydu mogą tworzyć się jedno-, dwu- i trójmetylolowe pochodne fenolu



W warunkach alkalicznych wymienione pochodne fenolu są stosunkowo trwałe wskutek stabilizującego wpływu wiązań wodorowych [6]. Powstają one pomiędzy atomem wodoru grupy wodorotlenowej fenolu a tlenem grupy metylolowej.

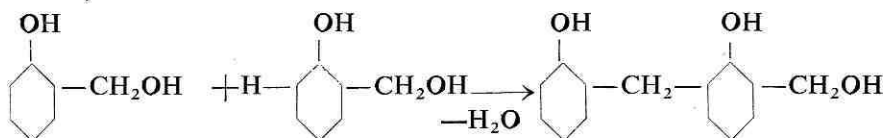


Podwyższenie temperatury reakcji i obniżenie pH środowiska zmniejsza stabilność metylołowych pochodnych fenolu i sprzyja ich dalszym przemianom.

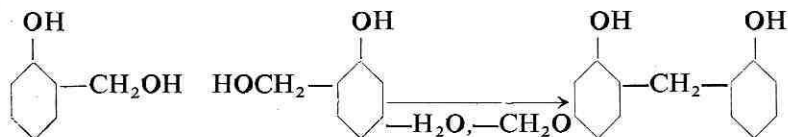
W środowisku kwaśnym brak stabilizującego wpływu wiązań wodorowych, szybkość więc dalszych reakcji pochodnych metylołowych jest tak duża, że nie udaje się ich wyodrębnić w stanie czystym.

W drugim etapie (stadium *B*) metylołowe pochodne ulegają dalszej kondensacji. Istnieją trzy podstawowe możliwości przemian metylołowych pochodnych fenolu:

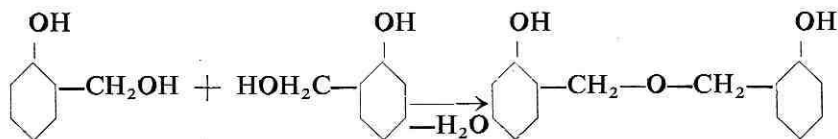
a) reakcja pomiędzy grupą metylołową jednej cząsteczki i wodorem pierścienia benzenowego drugiej cząsteczki z utworzeniem wiązania metylenowego i wydzielaniem wody



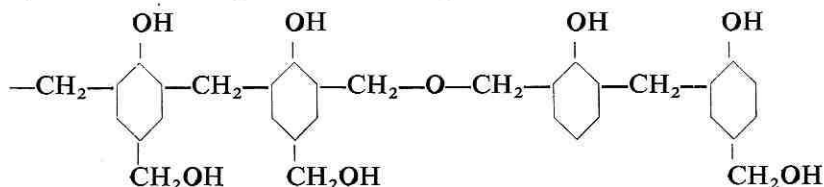
b) reakcja pomiędzy grupami metylołowymi dwu cząsteczek pochodnych metylołowych z utworzeniem wiązania metylenowego i wydzielaniem formaldehydu i wody



c) reakcja pomiędzy grupami metylołowymi dwu cząsteczek pochodnych metylołowych z utworzeniem wiązania dwumetylenoeterowego

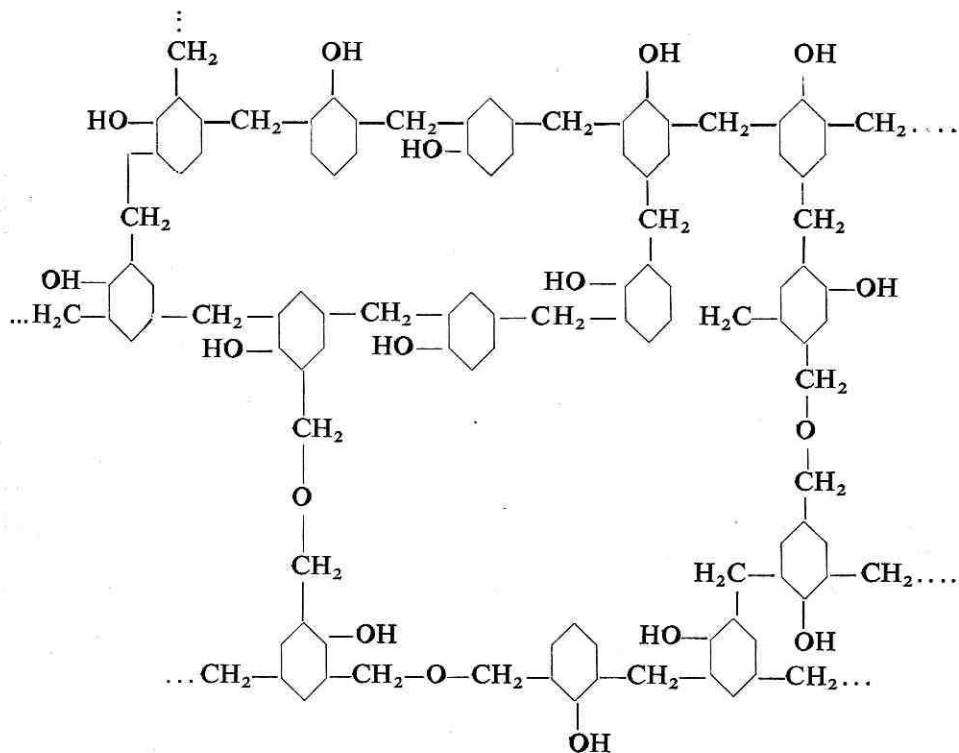


Produkty kondensacji ze stadium *B* nazwał *Lebach* rezitolami. Schematyczną budowę rezitoli można przedstawić następująco [1]



Żywica otrzymana w stadium *B* rozpuszcza się w alkaliach oraz w rozpuszczalnikach organicznych, tj. acetonie i alkoholu, pod wpływem ogrzewania staje się plastyczna, a następnie topi się.

W trzecim etapie kondensacji (stadium C) otrzymuje się żywicę nietopliwą oraz nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach. Produkty kondensacji ze stadium C noszą nazwę rezitów i powstają przy długotrwałym ogrzewaniu żywicy rezolowej lub przez jej utwardzenie w temperaturze pokojowej przy użyciu kwaśnych katalizatorów. Cząsteczka rezitu ma budowę trójwymiarową.



Podane wzory przedstawiają jedynie typ wiązań przeważających w danym stadium kondensacji.

Pietrow ze współpracownikami [8] ustalił, że procesy utwardzania żywic rezolowych, otrzymanych z syntezy fenolu i formaldehydu, przebiegają niejednakowo przy użyciu różnych katalizatorów. Stwierdził on, że w żywicy rezolowej otrzymanej w obecności wodorotlenku sodu lub potasu znajdują się wiązania typu eterowego: $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Podczas ogrzewania takiej żywicy wydziela się formaldehyd i otrzymuje się wiązania typu metylenowego. W wyniku stosowania mniej aktywnego katalizatora, np. wodorotlenku amonu, wiązania eterowe nie powstają i przy ogrzewaniu żywic nawet do 200°C nie wydziela się formaldehyd.

Rodzaj katalizatora może również wpływać na miejsce podstawienia grup metylolowych w pierścieniu benzenowym. Auwers [1] na przykład stwierdził, że silne alkalia powodują powstawanie paru metylolowych produktów kondensacji. Przy użyciu formaldehydu w przewodzie w stosunku do fenolu wszystkie aktywne położenia orto- i para- mogą być podstawione grupami $-\text{CH}_2\text{OH}$.

Szybkość utwardzania żywic fenolowo-formaldehydowych typu rezolowego

waha się w szerokich granicach i zależy od zawartości w nich wolnego fenolu, suchej masy, inhibitorów reakcji i temperatury utwardzania. Ze zwiększeniem ilości formaldehydu szybko zmniejsza się zawartość wolnego fenolu i zwiększa się szybkość utwardzania żywicy.

Żywice fenolowo-formaldehydowe typu rezolowego stosowane do klejenia drewna dzielą się na dwie grupy:

- 1) żywice utwardzające się na gorąco,
- 2) żywice utwardzające się na zimno po dodaniu utwardzaczy.

Do pełnego termicznego utwardzenia żywic fenolowo-formaldehydowych konieczna jest temperatura ok. 180°C. W praktyce stosowane temperatury (140—160°C) dają spoiny odporne na gotowanie, choć żywica nie osiąga jeszcze wówczas pełnego utwardzenia [10]. Według Perkitnego, Zenktelea i Szydłowskiego [6, 11] uzyskiwana wytrzymałość spoin klejowych przy stosowaniu powyższych temperatur jest zadowalająca.

Wilgotność drewna przy klejeniu klejami termoreaktywnymi odgrywa bardzo dużą rolę. W związku z tym w wypadku klejów fenolowo-formaldehydowych stosuje się zaszuszenie ich na powierzchni drewna. Powstająca warstwa stałej żywicy rezolowej pod wpływem temperatury topi się. Według badań T. Perkitnego, M. Zenktelea i A. Szydłowskiego [8] najkorzystniejsze jest zaszuszenie kleju w czasie 1 godziny w temperaturze 90°C.

Najistotniejszymi kierunkami modyfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych utwardzanych na gorąco są:

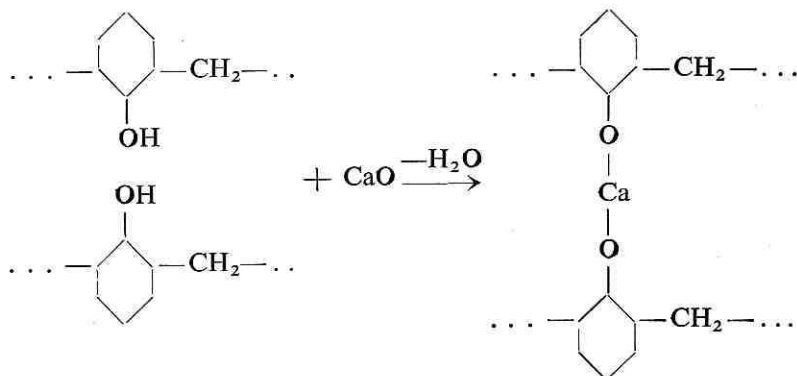
- obniżenie temperatury utwardzania,
- wyeliminowanie konieczności stosowania czasu otwartego,
- nanoszenie równej warstwy kleju,
- możliwość klejenia drewna z innymi tworzywami,
- zmniejszenie zawartości wolnego fenolu.

Substancje wpływające na proces utwardzania żywic fenolowo-formaldehydowych nazwano przyspieszaczami. Są to takie substancje, które dodane do żywicy znacznie przyspieszają jej proces utwardzania w danej temperaturze. Substancje te nie wykazują charakteru utwardzaczy, jak np. kontakt Pietrowa i inne związki o charakterze kwaśnym.

Z substancji przyspieszających proces utwardzania należy wymienić rezorcynę i żywicę rezorcynowo-formaldehydową. Ilość dodawanego przyspieszacza zależy od przeznaczenia żywicy i od żywotności masy klejowej [2]. Ze związków nieorganicznych do substancji przyspieszających proces utwardzania należy wymienić: dwutlenek manganu i ołowiu, nadsiarczan amonowy, nadmanganian potasowy i czteroboran sodowy.

Oprócz wymienionych związków przyspieszających wpływ na proces utwardzania żywic fenolowo-formaldehydowych wywierają substancje o charakterze alkalicznym. Dodanie niewielkich ilości (3-5% w stosunku do ciężaru żywicy) wodorotlenku sodowego lub wapna gaszonego w postaci proszku, tlenków manganu, cynku i miedzi pozwala na przeprowadzenie utwardzania żywicy fenolowo-formaldehydowej w temperaturze 100-105°C w ciągu 20 minut [2]. Rola zasadowych

tlenków metali w procesie utwardzania powyższych żywic nie została dotąd wyjaśniona [5]. Przypuszcza się, że w procesie utwardzania na gorąco wiążą one grupy hydroksyfenolowe, tworząc fenolany, a tym samym są dodatkowym czynnikiem powodującym tworzenie się następującej struktury przestrzennej.



Udział tego typu związków w procesach modyfikacji żywic potwierdza fakt, że żywotność modyfikowanej żywicy zmniejsza się, wzrasta natomiast lepkość roztworu i zwiększa się szybkość utwardzania.

Ze związków organicznych, stosowanych do modyfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych, należy również wymienić chlorek cyjanurowy. Holtschmidt [4] uważa, że w razie występowania grup chemicznie czynnych, jak to ma miejsce w żywicach fenolowo-formaldehydowych, dodanie chlorku cyjanurowego powoduje tworzenie się struktury przestrzennej żywicy.

Żywice modyfikowane chlorkiem cyjanurowym wymagają do utwardzania niższej temperatury i krótszego czasu w porównaniu z żywicami nie modyfikowanymi.

III. METODYKA BADAŃ

1. DOBÓR SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH WŁASNOŚCI ŻYWICY

Przy doborze substancji modyfikujących żywicę Alpit przeprowadzono szereg prób wstępnych. W próbach tych za kryterium oceny jakości sklejenia przyjęto badanie wytrzymałości spoin na rozwarstwienie. Próbki sklemano zgodnie z PN-62/D-97003 i badano na sucho po moczeniu przez 24 godz oraz po gotowaniu przez 6 godz i stygnięciu w wodzie przez 18 godzin. Żywicę Alpit modyfikowano następującymi substancjami chemicznymi:

- a) czteroboranem sodowym (boraksem),
- b) dwuchromianem potasowym,
- c) chlorkiem cyjanurowym,
- d) nadtlenkiem benzoilu,
- f) dwutlenkiem manganu,
- g) dwutlenkiem ołowiu,
- h) wodorotlenkiem sodu,

- i) wodorotlenkiem wapnia,
- j) tlenkiem magnezu,
- k) kwasem borowym,
- l) nadmanganianem potasowym.

Niedostateczne sklejenie próbek uzyskanych z klejenia drewna w temperaturze 110, 115 i 120°C, badanych po moczeniu i gotowaniu, skłoniło do szukania możliwości zastosowania wymienionych związków w mieszaninie z innymi substancjami.

Z licznych badań wstępnych wynikało, że najlepsze rezultaty sklejenia drewna uzyskuje się przy stosowaniu tych związków w mieszaninie z rezorcyną, paraformaldehydem i wypełniaczem. W wyniku tych badań ustalono siedem recept substancji modyfikujących żywicę Alpit (tab. 1).

Tabela 1

Skład recept substancji modyfikujących żywicę Alpit

Nr recepty	Rodzaj substancji	Ilość substancji w przeliczeniu na 100 cz. wag. żywicy
I	czteroboran sodowy	0,8
	rezorcyna	1,0
	paraformaldehyd	0,5
	wypełniacz (baryt)	1,0
II	dwuchromian potasowy	1,5
	rezorcyna	0,4
	paraformaldehyd	0,6
	wypełniacz (bentonit)	1,0
III	chromian sodowy	2,2
	rezorcyna	0,2
	paraformaldehyd	0,4
	wypełniacz (bentonit)	1,0
IV	chlorek cyjanurowy	0,5
	rezorcyna	0,5
	paraformaldehyd	1,0
	wypełniacz (bentonit)	1,0
V	nadtlenek benzoilu	0,5
	rezorcyna	0,5
	paraformaldehyd	1,0
	wypełniacz (bentonit)	1,0
VI	chlorek cyjanurowy	0,5
	czteroboran sodowy	1,0
	rezorcyna	0,5
	paraformaldehyd	1,0
	wypełniacz (bentonit)	1,0
VII	nadtlenek benzoilu	1,0
	rezorcyna	0,5
	paraformaldehyd	1,0
	wypełniacz (bentonit)	1,0

Stosując te recepty do modyfikacji żywicy Alpit, uzyskano dostateczne sklejenie drewna w temp. 120°C, bez zasuszania masy klejowej na powierzchni drewna.

2. DOBÓR METODY BADANIA WPLYWU SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH NA WŁASNOŚCI ŻYWICY

Zagadnienie wpływu substancji modyfikujących na własności żywicy fenolowo-formaldehydowych nie zostało dotychczas dostatecznie wyjaśnione [2, 10, 11]. Z najczęściej spotykanych metod badań, dotyczących przebiegu procesu polikondensacji fenolu z formaldehydem, należy wymienić:

- a) oznaczenie zmian zawartości wolnego fenolu podczas przebiegu procesu,
- b) wyodrębnianie i identyfikację poszczególnych związków powstających podczas polikondensacji,
- c) śledzenie ilościowego znikania i pojawiania się metylofenoli w analizowanej mieszaninie za pomocą chromatografii bibułowej,
- d) badanie zmian zachodzących podczas utwardzania za pomocą analizy widm w podczerwieni.

W chemii polimerów coraz częściej stosowaną metodą jest analiza widm w podczerwieni. Tę metodę wykorzystano w niniejszej pracy do badania wpływu substancji modyfikujących na własności żywicy fenolowo-formaldehydowej Alpit.

3. DOBÓR METODY BADANIA WPLYWU SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH NA OBNIŻENIE TEMPERATURY UTWARDZANIA I WYELIMINOWANIA CZASU ZASUSZANIA ŻYWICY

Za kryterium oceny wpływu substancji modyfikujących na obniżenie temperatury utwardzania żywicy Alpit ze 145 do 120°C i skrócenie czasu zasuszania z 24 godz do 60 i 30 minut (temperatura pokojowa) przyjęto badanie wytrzymałości spoin klejowych na ścinanie. Badanie wytrzymałości spoin klejowych na ścinanie przeprowadzono:

- na sucho,
- po moczeniu w wodzie przez 24 godz w temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$,
- po gotowaniu przez 6 godz w temp. 100°C i pozostawieniu w stygnącej wodzie na 18 godz do końcowej temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Oznaczanie wytrzymałości spoin klejowych na ścinanie wykonano na zmodyfikowanej trójwarstwowej próbce typu IBL z forniru bukowego.

Zgodnie z normą BN-67/63/7-01 sklejkę do wyrobu próbek sezonowano przez 48 godz w warunkach pokojowych. Sezonowanie sklejkę jest potrzebne do osiągnięcia przez spoinę maksymalnej wytrzymałości i wyrównania wilgotności w całej masie drewna.

IV. MATERIAŁY DO BADAŃ

W celach porównawczych, oprócz żywicy Alpit¹, w badaniach uwzględniono importowaną żywicę fenolowo-formaldehydową Areophen 1201 produkcji firmy

¹ Klej Alpit opracowano w 1946 r. w Zakładzie Ulepszania Drewna IBL w Bydgoszczy pod kierunkiem prof. T. Perkitnego z udziałem mgr H. Krach i pracowników laboratorium fabryki sklejek.

„Ciba”. Przy jej zastosowaniu klejenie nie wymaga zasuszania masy klejowej na płaszczyźnie forniru (czas otwarty 20 min), a temperatura utwardzania wynosi 120°C. Biorąc pod uwagę jednakowe własności żywicy Alpit wyprodukowanej 12 VII 1967 i 19 XI 1968 r. w pracy nie rozdzielono wyników badań (tab. 2).

Tabela 2

Własności żywic fenolowo-formaldehydowych użytych do badań

Rodzaj oznaczenia	Alpit		Areophen 1201	
	data wyprodukowania		żywica	masa klejowa
	12 VII 1967	19 XI 1968		
Gęstość w G/cm ³	1,149	1,160	1,1326	1,159
Lepkość w cP	1623,71	1790,0	940	1326
Zawartość suchej masy w %	49,6	49,3	43,5	43,5
pH	10,3	10,2	11,9	12,0
Zawartość wolnego fenolu w %	14,2	14,0	5,96	—

V. OPIS DOŚWIADCZEŃ

1. PRZYGOTOWANIE MAS KLEJOWYCH

Żywicę Alpit modyfikowano substancjami według recept ustalonych w próbach wstępnych. W celu przygotowania jednolitej masy klejowej substancje modyfikujące ucierano w moździerzu, a następnie mieszano, dodając kolejno poszczególne składniki.

Masy klejowe przygotowywano, stosując na 1000 g żywicy Alpit odpowiednią ilość substancji modyfikujących według recept z tabeli 1.

Jednolite masy klejowe uzyskano, mieszając zawartość naczyń mieszadłem mechanicznym przez 40 minut. Własności tych mas klejowych zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Własności fizykochemiczne mas klejowych

Masy klejowe według stosowanych recept	Oznaczenie własności			
	gęstość w temp. 20±0,5°C w G/cm ³	lepkość w temp. 20±0,5°C w cP	sucha pozostałość w %	pH
I	1,166	4583,70	47,78	10,3
II	1,170	3418,18	48,08	10,3
III	1,173	2800,52	47,42	10,35
IV	1,154	2457,50	47,35	110,3
V	1,165	2116,16	47,02	10,35
VI	1,163	1914,24	52,99	10,36
VII	1,158	4645,38	54,30	10,35

2. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI SPOIN KLEJOWYCH

Badanie wytrzymałości spoin klejowych przeprowadzono na próbkach IBL z drewna bukowego. W celu zbadania wpływu substancji modyfikujących na obniżenie temperatury utwardzania żywicy Alpit oraz na skrócenie czasu otwartego próbki do badania wytrzymałości spoiny klejowej wykonano:

- a) w temp. 145°C i przy 30-minutowym zasuszaniu masy klejowej na powierzchni łuszczyki,
- b) w temp. 120°C i przy 30-minutowym zasuszaniu masy klejowej na powierzchni łuszczyki,
- c) w temp. 120°C i przy 60-minutowym zasuszaniu masy klejowej na powierzchni łuszczyki.

Do porównania wyników użyto nie modyfikowanej żywicy Alpit utwardzanej według normy BN-67/6317-01 oraz żywicy Areophen 1201 utwardzanej w temp. 120°C, przy stosowaniu czasu zasuszania 20 minut. Wytrzymałość spoin klejowych oznaczano na:

- 20 próbkach nie moczonych,
- 20 próbkach moczonych przez 24 godziny,
- 20 próbkach gotowanych przez 6 godz i pozostawionych w stygnącej wodzie na 18 godz do końcowej temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

W celu scharakteryzowania wpływu substancji modyfikujących na temperaturę utwardzania i czas zasuszania w procesie klejenia żywicą Alpit przeprowadzono szczegółową analizę statystyczną wyników wytrzymałości drewna i spoin klejowych, obliczając następujące parametry: średnią arytmetyczną, współczynnik zmienności, odchylenie standardowe, średni błąd średniej arytmetycznej oraz istotność różnic na podstawie testu Studenta.

VI. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki badań, charakteryzujące wpływ substancji modyfikujących na temperaturę utwardzania żywicy Alpit oraz czas zasuszania, przedstawiono w tabeli od 4—6 i na rysunkach 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10 i 12.

Na rysunkach tych przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ścinanie drewna bukowego oraz spoin klejowych uzyskanych przez sklejenie drewna:

- 1) nie zmodyfikowaną żywicą Alpit,
- 2) nie zmodyfikowaną żywicą Areophen 1201,
- 3) zmodyfikowaną żywicą Alpit.

Podano również względną wytrzymałość spoin klejowych i współczynniki zmienności.

Średnie wytrzymałości spoin klejowych, uzyskanych z klejenia żywicami nie modyfikowanymi Alpit i Areophen 1201, stosowanymi w pracy jako żywice porównawcze, odpowiadają normie BN-67/6317-01. Średnia wytrzymałość spoin klejo-

Porównanie średnich wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych uzyskanych z modyfikowanej oraz nie modyfikowanej żywicy Alpit i żywicy Areophen 1201

Warunki klejenia zmodyfikowanej żywicy Alpit	Średnie wytrzymałości spoin klejowych										Liczba stopni swobody ν	Wariancja S^2_e	Odchylenie standardowe Se	Najmniejsza udowodniona różnica $P = 0,95$	
	żywice porównawcze		żywica modyfikowana							Alpit a					Areophen
	Alpit	1201	I	II	III	IV	V	VI	VII						
Temp. klejenia 120°C, czas otwarty 30 min	55,8	52,3	59,8	55,9	48,9	52,2	54,5	58,8	69,8	(+)	445	44,709	6,68	4,15	
Temp. klejenia 120°C, czas otwarty 60 min	55,8	52,3	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	445	44,709	6,68	4,15	
Temp. klejenia 145°C, czas otwarty 30 min	55,8	52,3	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	445	44,709	6,68	4,15	

a Warunki klejenia: temp. 145°C, czas otwarty 24 godz.

(-) — Ujemna udowodniona różnica wytrzymałości spoin uzyskanych z żywicy modyfikowanej w stosunku do żywicy porównawczych: u góry — w stosunku do żywicy Alpit, u dołu — w stosunku do żywicy Areophen 1201.

(+) — Dodatnia udowodniona różnica wytrzymałości spoin uzyskanych z żywicy modyfikowanej w stosunku do żywicy porównawczych: u góry — w stosunku do żywicy Alpit, u dołu — w stosunku do żywicy Areophen 1201.

Porównanie średnich wytrzymałości spoin klejowych na ścinanie uzyskanych z modyfikowanej oraz nie modyfikowanej żywicy Alpit i żywicy Areophen 1201 (próbki badane po moczeniu)

Warunki klejenia zmodyfikowanej żywicy	Średnie wytrzymałości spoin klejowych							Liczba stopni swobody ν	Wariancja S^2e	Odchylenie stan- dardowe S^2e	Najmniejsza udowodniona różnica ($P = 0,95$)		
	żywico porównawcze		żywica modyfikowana										
	Alpit	Areophen 1201	I	II	III	IV	V					VI	VII
Temp. klejenia 120°C, czas otwarty 30 min	31,5	32,8	34,9	30,0	27,1	22,4	31,0	26,5	39,2	443	39,42	6,72	3,89
					(-)	(-)	(-)	(-)	(+)				
Temp. klejenia 120°C, czas otwarty 60 min	31,5	32,8	35,7	39,4	39,2	31,9	27,4	38,5	40,8	443	39,42	6,27	3,89
			(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)				
Temp. klejenia 145°C, czas otwarty 30 min	31,5	32,8	37,4	35,3	36,4	32,4	37,5	36,0	41,1	443	39,42	6,27	3,89
			(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)				

Objaśnienia jak w tabeli 4.

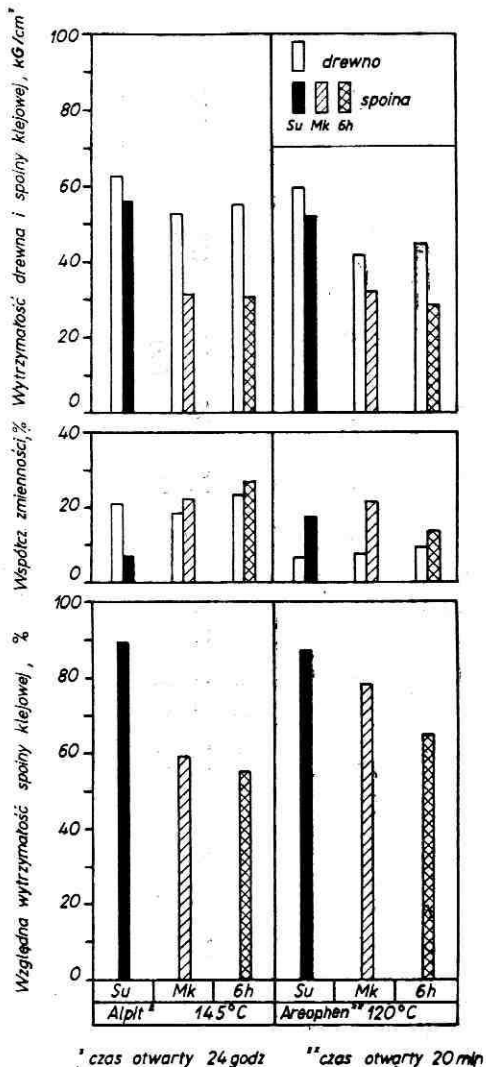
Tabela 6

Porównanie średnich wytrzymałości spoin klejowych na ścinanie uzyskanych z modyfikowanej żywicy Alpit i żywicy Areophen 1201 (próbki badane po gotowaniu)

Warunki klejenia zmodyfikowanej żywicy	Średnie wytrzymałości spoin klejowych							Liczba stopni swobody ν	Wariancja S^2_e	Odchylenie standardowe Se	Najmniejsza udowodniona różnica $(P = 0,95)$		
	żywice porównawcze		żywica modyfikowana										
	Alpit	Areophen 1201	I	II	III	IV	V					VI	VII
Temp. klejenia 120°C, czas otwarty 30 min	30,4	28,8	27,0	23,1	22,6	21,4	23,3	16,2	32,6	437	35,05	5,92	3,68
			(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)				
Temp. klejenia 120°C, czas otwarty 60 min	30,4	28,8	26,1	32,9	30,6	21,0	19,8	29,4	33,0	437	35,05	5,92	3,68
			(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)				
Temp. klejenia 145°C, czas otwarty 30 min	30,4	28,8	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)	39,9	30,5	437	35,05	5,92	3,68
			(+)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)				

Objasnienia jak w tabeli 4.

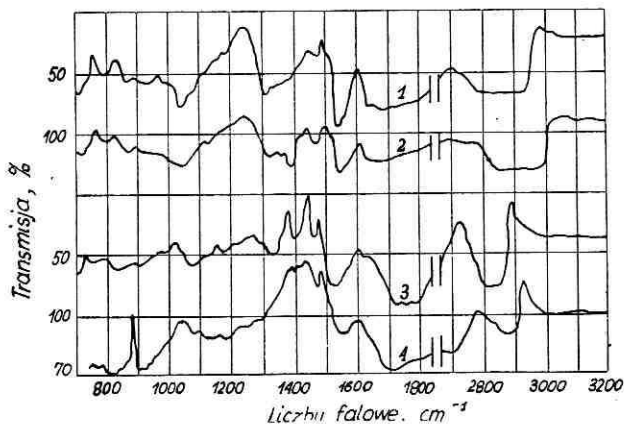
wych, uzyskanych z klejenia żywicą nie modyfikowaną Alpit na sucho, wynosi 55,8 kG/cm² (tab. 4), po gotowaniu — 30,4 kG/cm² (tab. 6). Średnia wytrzymałość spoin klejowych, uzyskanych z klejenia żywicą Areophen 1201 na sucho, wynosi 52,3 kG/cm², po gotowaniu — 28,8 kG/cm² (tab. 4 i 6).



Rys. 1. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z kleju Alpit i Areophen 1201

W celu wyjaśnienia zmian zachodzących w badanych żywicach podczas ich utwardzania, przeprowadzono analizę widm w podczerwieni (rys. 2, 5, 8, 11). Krzywe absorpcji żywic Alpit i Areophen 1201 przed utwardzeniem i po utwardzeniu przedstawiono na rysunku 2. Krzywe absorpcji żywicy Alpit, zarówno przed utwardzeniem, jak i po utwardzeniu, mają odmienny przebieg w porównaniu z krzywymi absorpcji żywicy Areophen 1201.

W widmie absorpcji po utwardzeniu żywicy Areophen 1201 pojawia się wyraźne pasmo przy 880 cm^{-1} , charakterystyczne dla wiązania szkieletowego C—H przy 1,2,4-trójpodstawionym benzenie. Zwiększenie się pasma absorpcji w zakresie $1480\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na duży wzrost ilości grup metylenowych podczas utwardzania.



Rys. 2. Widma absorpcji w podczerwieni nie modyfikowanej żywicy Alpit: 1 — przed utwardzeniem, 2 — po utwardzeniu żywicy Areophen 1201, 3 — przed utwardzeniem, 4 — po utwardzeniu

Odmiennej charakter przebiegu krzywych absorpcji powyższych żywic w zakresie $1420\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ oraz $2920\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ może wynikać z obecności grupy $\text{—C}\equiv\text{N}$ oraz istnienia wiązań wodorowych grupy —NH— w żywicy Areophen 1201.

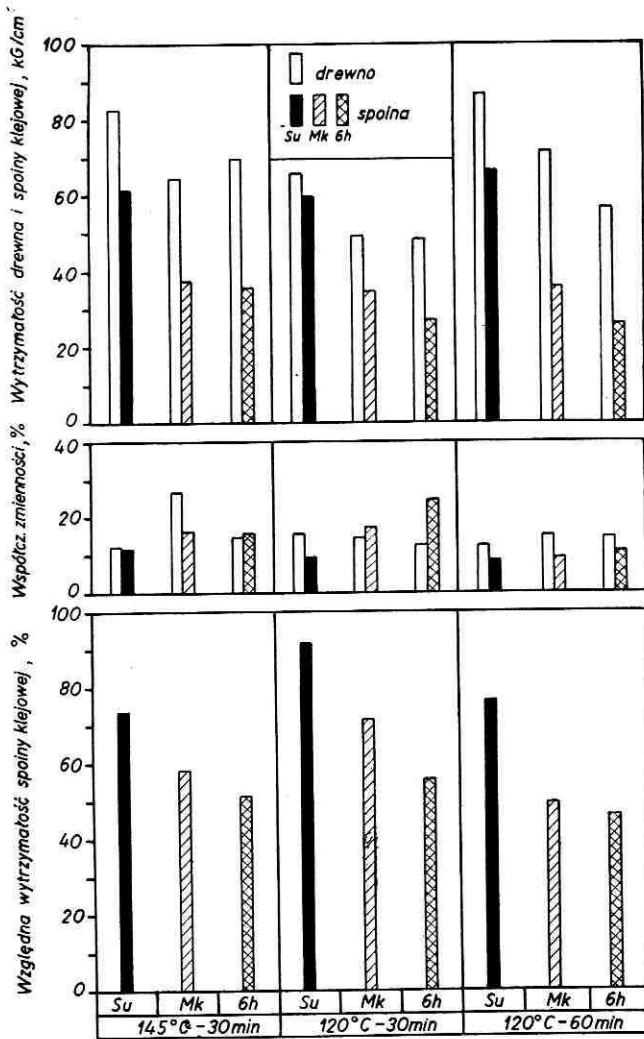
Charakter zmiany intensywności pochłaniania związany z deformacyjnymi drganiami grup metylenowych ($1006\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$) wskazuje na ich udział w reakcjach chemicznych podczas utwardzania żywicy Alpit. Woda zasocjowana absorbuje w zakresie $1615\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Po utwardzeniu żywicy pasmo absorpcji w tym zakresie znacznie maleje w porównaniu z widmami absorpcji przed utwardzeniem tych żywic.

1. WPLYW SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH Z RECEPTY I NA UTWARDZANIE ŻYWICY (RYS. 3)

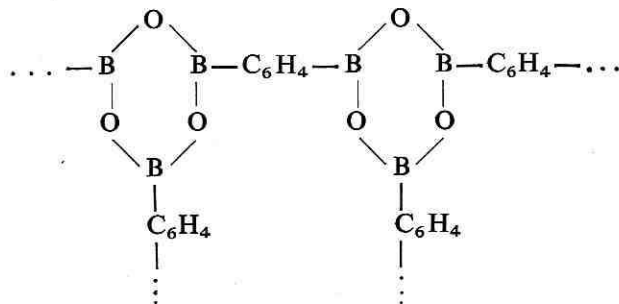
Nieznaczne zwiększenie się pasma absorpcji w zakresie $1380\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na tworzenie się struktury przestrzennej żywicy modyfikowanej w procesie utwardzania (rys. 5). Obniżenie pasma absorpcji w zakresie 1600 cm^{-1} w modyfikowanej żywicy po utwardzeniu świadczy o zmniejszeniu się ilości wody zasocjowanej. Zmiany w przedziale $3200\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla częstości drgań grup hydroksylowych, obrazują zniszczenie i przebudowę wiązań wodorowych i znaczne ich zmniejszenie.

Z danych tych oraz tabel 4-6 można wnioskować, że czteroboran sodowy w mieszaninie z rezorcyną i paraformaldehydem wpływa na proces utwardzania żywicy fenolowo-formaldehydowej Alpit.

Za Andrianowem i Kurasziewą [7] można przyjąć, że działanie czteroboranu sodowego w procesie utwardzania żywicy przedstawia się następująco



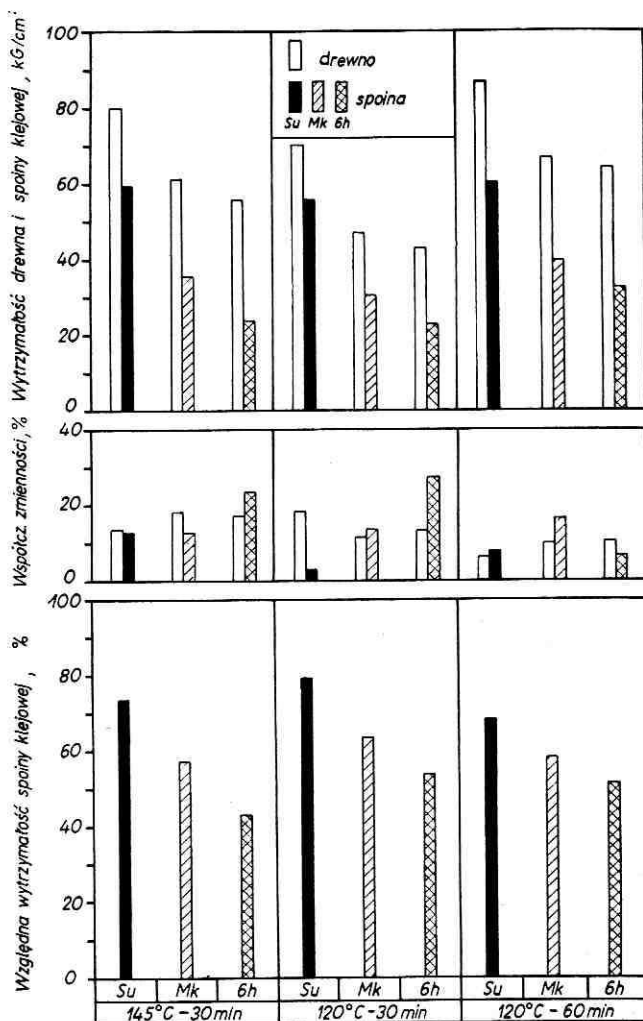
Rys. 3. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta I), utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwartych



Zwiększenie się pasma absorpcji po utwardzeniu modyfikowanej żywicy Alpit w zakresie $1360-1330\text{ cm}^{-1}$ może wynikać z tworzenia się wiązań B—O podczas utwardzania, które absorbują w zakresie 1340 cm^{-1} [3].

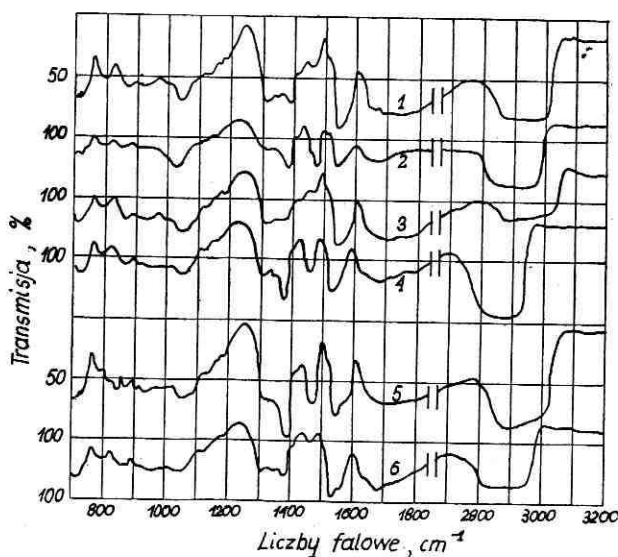
2. WPLYW SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH Z RECEPTY II NA UTWARDZANIE ŻYWICY (RYS. 4)

Wzrost pasma absorpcji w zakresie $1430-1400\text{ cm}^{-1}$ w widmie po utwardzeniu modyfikowanej żywicy wskazuje na zwiększoną ilość grup $-\text{CH}_2-$ (rys. 5). Występujące załamanie pasma absorpcji w zakresie $1500-1480\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla pierścienia benzenowego dwupodstawionego, wskazuje na tworzenie się



Rys. 4. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta II), utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwarych

dimerów w procesie reakcji chemicznej. Natomiast nie obserwuje się wyraźnych różnic w wielkości pasm w zakresie $1615-1600\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla absorpcji wody zasocjowanej.



Rys. 5. Widma absorpcji w podczerwieni żywicy Alpit modyfikowanej substancjami według recepty I: 1 — przed utwardzeniem, 2 — po utwardzeniu; według recepty II 3 — przed utwardzeniem, 4 — po utwardzeniu; według recepty IV: 5 — przed utwardzeniem, 6 — po utwardzeniu

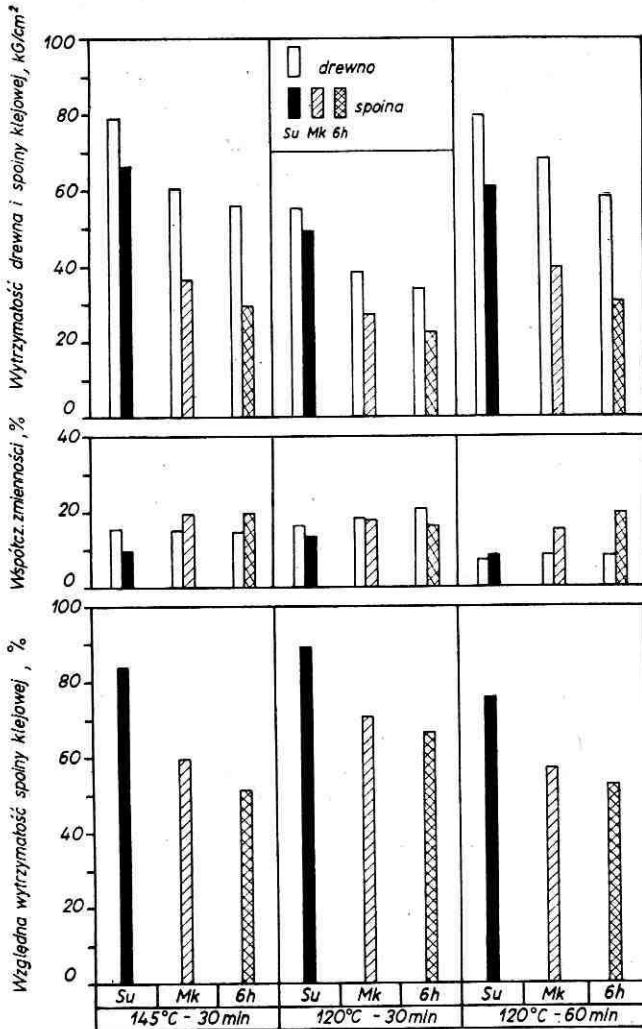
Pod wpływem dwuchromianu potasowego następuje podczas utwardzania masy klejowej tworzenie się eterów aromatycznych $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$. Związki powyższe absorbują w zakresie $1250-1200\text{ cm}^{-1}$ i tworzą się w wyniku reakcji hydroksylowych grup fenolowych. Dwuchromian potasowy w procesie utwardzania modyfikowanej żywicy fenolowo-formaldehidowej Alpit działa utleniająco. Dowodem tego jest zaobserwowany w utwardzonej modyfikowanej żywicy wzrost pasma absorpcji w zakresie $1700-1665\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla grupy $\text{C}=\text{O}$ i metylenochinonów.

3. WPLYW SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH Z RECEPTY III NA UTWARDZANIE ŻYWICY (RYS. 6)

W widmie absorpcji po utwardzeniu modyfikowanej żywicy znacznie obniża się pasmo w zakresie $1020-1010\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla deformacyjnych drgań rozciągających grup metyloolowych (rys. 5). Pasma absorpcji w zakresie $1260-1230\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla hydroksylowych grup fenolowych, maleje po utwardzeniu modyfikowanej żywicy. Wzrost pasma absorpcji w zakresie $1380-1330\text{ cm}^{-1}$ świadczy o tworzeniu się struktury przestrzennej podczas utwardzania żywicy.

Również obserwuje się zwiększenie wielkości pasma absorpcji w zakresie około 1440 cm^{-1} , charakterystycznego dla rozciągających drgań grup metylenowych.

Zmniejszenie się pasma absorpcji w zakresie 1600 cm^{-1} , charakterystycznego dla wody zasocjowanej, jest dowodem zmniejszenia się zawartości wody w utwardzonej żywicy. Zmiany wielkości pasm absorpcji w zakresie $3550\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla częstości drgań grup hydroksylowych, odzwierciedlają zniszczenie i przebudowę wiązań wodorowych oraz zmniejszenie się ilości grup —OH .



Rys. 6. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta III), utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwartych

W celu wyjaśnienia wpływu substancji modyfikujących na proces utwardzania żywicy Alpit, dokonano porównania krzywych absorpcji przed utwardzeniem i po utwardzeniu modyfikowanej i nie modyfikowanej żywicy Alpit (rys. 2 i 5). Z porównania tych krzywych wynika, że pasmo absorpcji w zakresie $1250\text{--}1255$

cm^{-1} , charakterystyczne dla eterów aromatycznych, jest większe w wypadku żywicy modyfikowanej. Wzrost wielkości pasma absorpcji występuje przy liczbie falowej 1430 cm^{-1} w modyfikowanej żywicy po utwardzeniu w stosunku do żywicy nie modyfikowanej. Pasma to jest charakterystyczne dla absorpcji grup metylenowych. Natomiast pasmo absorpcji przy 1600 cm^{-1} , charakterystyczne dla wody zasocjowanej, jest niższe w nie modyfikowanej żywicy Alpit.

Krzywa absorpcji w zakresie $1650\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczna dla grup $\text{—C}=\text{O}$ i dla układów metylenochinonowych, występuje w żywicy modyfikowanej (rys. 5), natomiast nie zaznacza się w żywicy nie modyfikowanej.

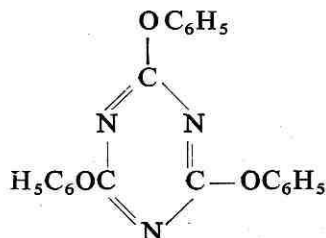
Zwiększenie się wielkości pasma absorpcji w powyższym zakresie tłumaczy się utleniającym działaniem chromianu sodowego w procesie utwardzania.

4. WPLYW SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH Z RECEPTY IV NA UTWARDZANIE ŻYWICY (RYS. 7)

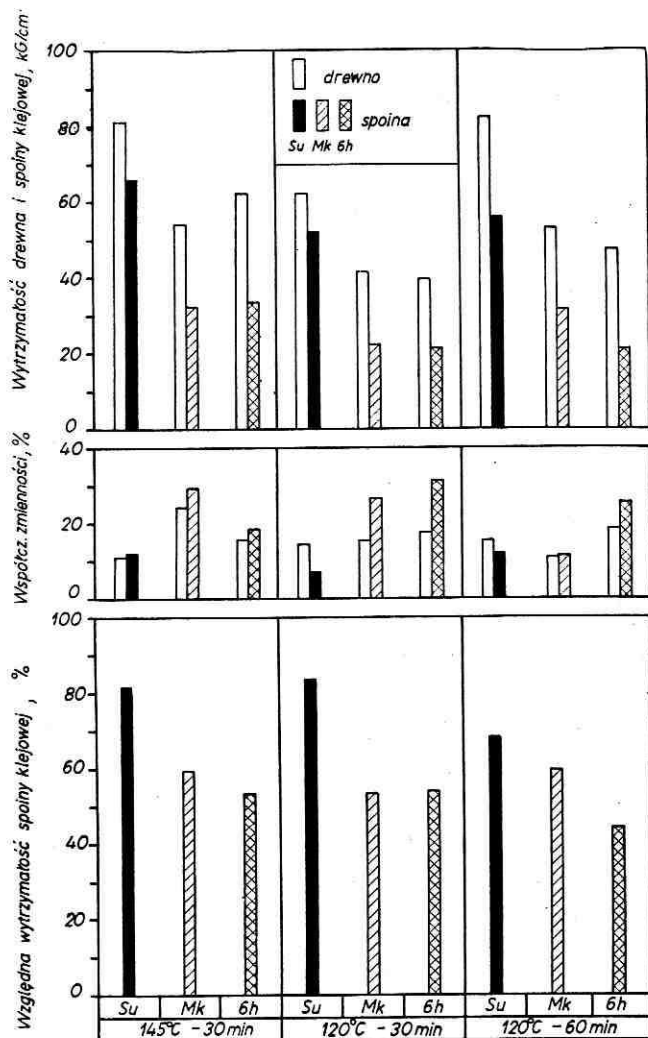
Z porównania krzywych absorpcji 1 i 2 widać, że po utwardzeniu modyfikowanej żywicy zmniejsza się pasmo absorpcji w zakresie $1020\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla grup metylolowych (rys. 8). Natomiast wzrost pasma absorpcji w zakresie $1135\text{-}1120 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla wiązania typu eterowego $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2$, świadczy o reakcji grup metylolowych podczas utwardzania żywicy. Znaczny wzrost pasma absorpcji w zakresie $1360\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$ jest związany z tworzeniem się struktury przestrzennej w procesie utwardzania modyfikowanej żywicy. Również wzrasta pasmo absorpcji w zakresie $1440\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla rozciągających drgań grupy metylenowej. Zmniejszenie się pasma absorpcji w zakresie $1480\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla drgań grupy fenolowej, wskazuje na udział tej grupy w reakcjach chemicznych. Również zmniejsza się wielkość pasma absorpcji przy 1600 cm^{-1} , co jest charakterystyczne dla wody zasocjowanej. Zmiany zachodzące w zakresie $3500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla częstości drgań wiązań hydroksylowych, odzwierciedlają ich przebudowę oraz zmniejszenie się ich ilości.

Wpływ chlorku cyjanurowego w mieszaninie z rezorcyną i paraformaldehydem na proces utwardzania żywicy Alpit należy tłumaczyć dużą aktywnością chemiczną tego związku.

Chlorek cyjanurowy ze związkami zawierającymi co najmniej dwa aktywne atomy wodoru może tworzyć związki polimeryczne [9]. Znane są związki trójfenylocyjanurowe o wzorze



W procesie utwardzania modyfikowanej żywicy mogą również powstawać podobne związki, ulegające dalszej przebudowie przestrzennej.

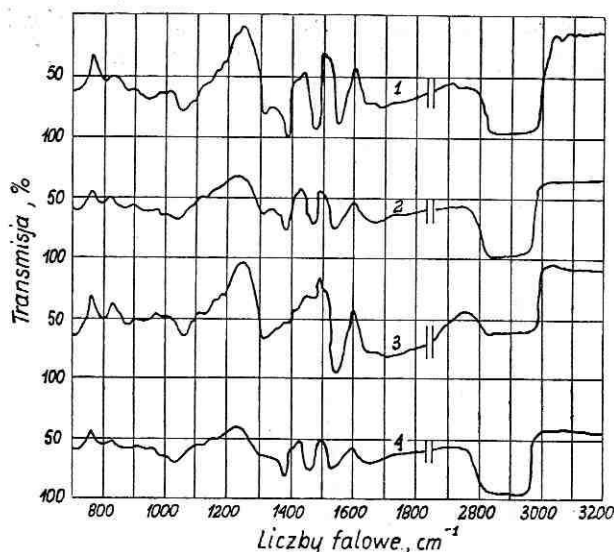


Rys. 7. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta IV), utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwartych

5. WPLYW SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH Z RECEPT V I VII NA UTWARDZANIE ŻYWICY (RYS. 9 I 10)

Rozpatrzenie dwóch recept przy stosowaniu tego samego związku jako substancji modyfikującej było celowe z dwóch powodów:

1) przy stosowaniu mniejszej ilości nadtlenu benzoilu (0,5 cz. w. w przeliczeniu na 100 cz. wag. żywicy) uzyskano dobrą wytrzymałość spoiny klejowej przy



Rys. 8. Widma absorpcji w podczerwieni żywicy Alpit modyfikowanej substancjami według recepty IV: 1 — przed utwardzeniem, 2 — po utwardzeniu, według recepty VI: 3 — przed utwardzeniem, 4 — po utwardzeniu

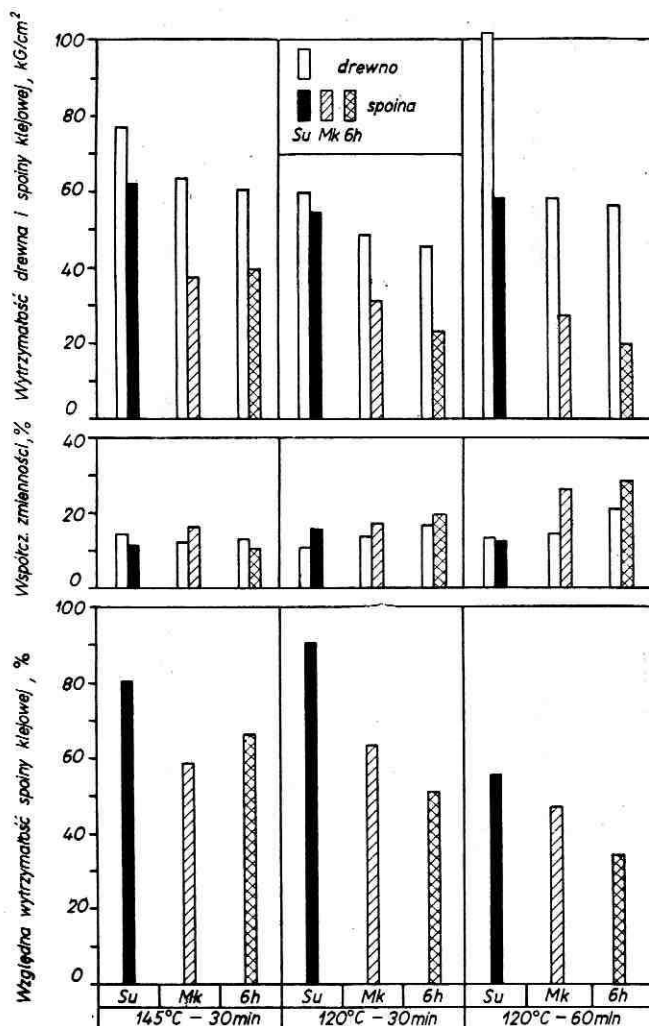
klejeniu w temp. 145°C i stosowaniu czasu otwartego 20 min., co jest ważne z ekonomicznego punktu widzenia;

2) badanie wpływu substancji modyfikujących na proces utwardzania żywicy Alpit za pomocą porównania krzywych absorpcji żywicy modyfikowanej i nie modyfikowanej wykazało, że proces ten zależy od ilości stosowanego nadtlenu.

Zmiana intensywności pasma w zakresie 980-750 cm^{-1} w widmie absorpcji po utwardzeniu żywicy modyfikowanej według recepty V jest związana ze zmianą ilości podstawników w pierścieniu aromatycznym oraz ze stopniem ich kondensacji (rys. 11). Zakres absorpcji 903-865 cm^{-1} odpowiada drganiom wiązań nadtlencolowych —O—O— i wielkość pasma w tym zakresie jest niższa po utwardzeniu modyfikowanej żywicy. Również obserwuje się znaczne zmniejszenie intensywności pasma w zakresie 1020-1006 cm^{-1} charakterystycznego dla absorpcji grup metyloowych. Zwiększenie się wielkości pasma absorpcji w zakresie 1400-1300 cm^{-1} wskazuje na tworzenie się struktury przestrzennej. Obniżenie wielkości pasma w zakresie 1600 cm^{-1} , charakterystycznego dla wody zasocjowanej, świadczy o zmniejszeniu się jej ilości. Zmniejszenie wielkości pasma absorpcji w zakresie 3200-3000 cm^{-1} , charakterystycznego dla częstości drgań grup hydroksylowych, odzwierciedla zniszczenie i przebudowę wiązań wodorowych oraz zmniejszenie się ilości grup funkcyjnie czynnych OH.

Odnośnie do żywicy Alpit, modyfikowanej substancjami z recepty VII można stwierdzić, że zmniejszenie wielkości pasma absorpcji w zakresie 1006-1000 cm^{-1} , charakterystycznego dla grup metyloowych, jest wynikiem ich udziału w reakcji

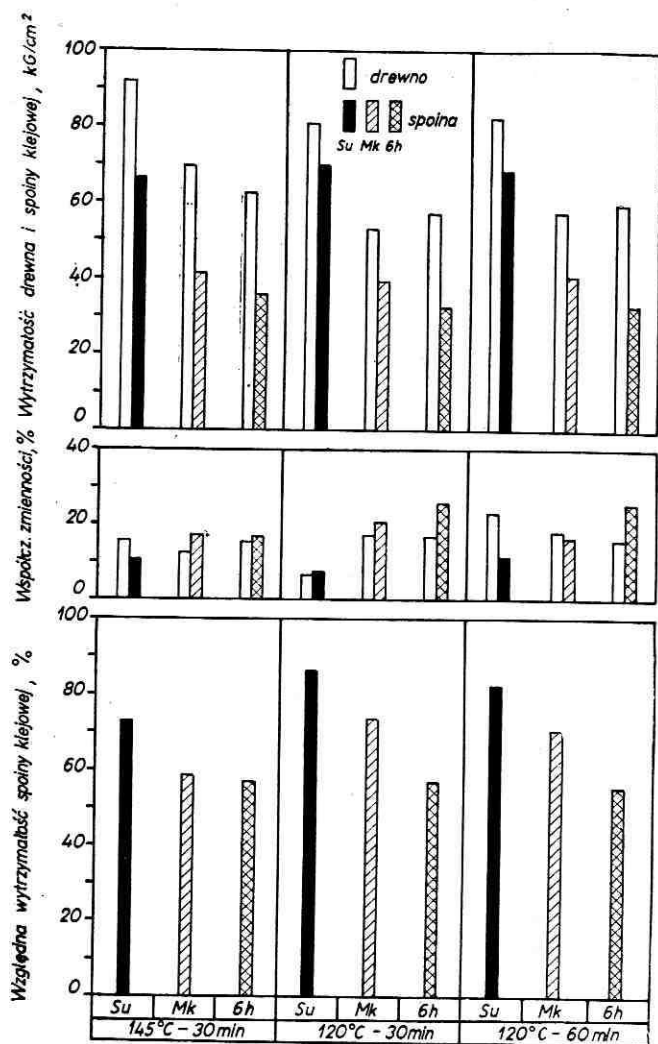
chemicznej. Zmiana wielkości pasma przy liczbie falowej 1600 cm^{-1} wskazuje na zmniejszenie się ilości wody zasocjowanej. Wzrost pasma absorpcji w zakresie $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, uwarunkowanego drganiem grupy karbonylowej i złożonych eterów, może wynikać z utlenienia grup $\text{—CH}_2\text{—}$ do C=O podczas utwardzania mody-



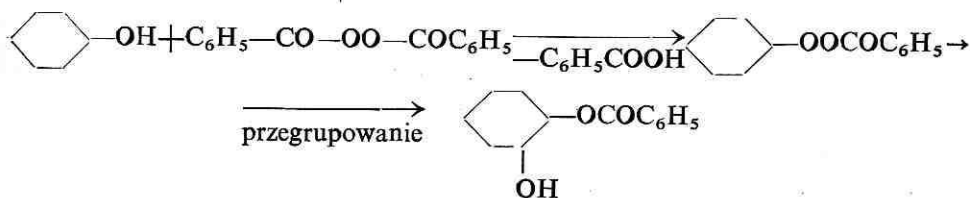
Rys. 9. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta V), utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwarcia

fikowanej żywicy. Obniżenie wielkości pasma absorpcji przy $3200\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na zmniejszenie się ilości grup OH i przebudowę wiązań wodorowych.

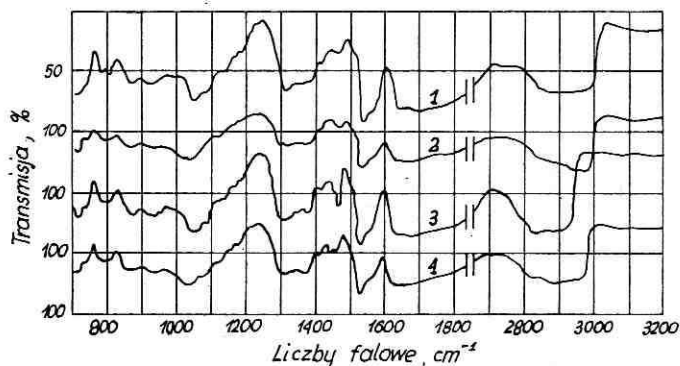
Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem wzajemnego oddziaływania nadtlenu benzoilu i fenoli jest schemat:



Rys. 10. Wytrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta VII), utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwarcia



Wzrost wielkości pasma absorpcji w żywicy modyfikowanej substancjami z recepty VII po utwardzeniu w zakresie 1173 cm^{-1} i 1208 cm^{-1} , charakterystycznego dla drgań walencyjnych grupy karbonylowej oraz złożonych grup estrowych



Rys. 11. Widma absorpcji w podczerwieni żywicy Alpit, modyfikowanej substancjami według recepty V: 1 — przed utwardzeniem, 2 — po utwardzeniu; według recepty VII: 3 — przed utwardzeniem, 4 — po utwardzeniu

—C—O—, jest dowodem, że reakcja utwardzania przebiegała według poprzednio

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
 podanego schematu.

Pod wpływem nadtlenu benzoilu reakcja może przebiegać rodnikowo.

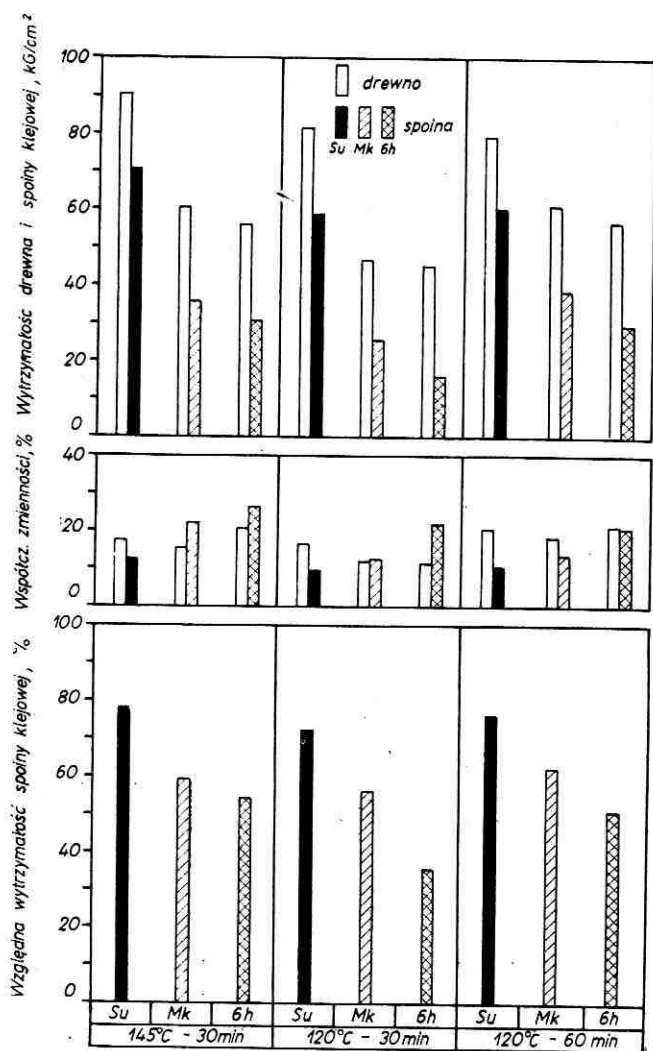
Wzrost wielkości pasma absorpcji w zakresie $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ w żywicy modyfikowanej substancjami z recepty V w porównaniu do krzywej absorpcji żywicy nie modyfikowanej (rys. 2) dowodzi, że nadtlenek benzoilu wpływa na tworzenie się struktury przestrzennej utwardzonej żywicy.

6. WPLYW SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH Z RECEPTY VI NA UTWARDZANIE ŻYWICY (RYS. 12)

W celu wyjaśnienia wpływu czteroboranu sodowego i chlorku cyjanurowego w mieszaninie z rezorcyną, paraformaldehydem i wypełniaczem (bentonitem) na proces utwardzania żywicy Alpit porównano widma absorpcji po utwardzeniu modyfikowanej żywicy z widmami absorpcji żywicy nie modyfikowanej (rys. 2 i 8). Z porównania krzywych absorpcji wynika, że w żywicy modyfikowanej występuje po utwardzeniu obniżenie wielkości pasma w zakresie $1250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Wskazuje to na udział grup hydroksyfenolowych w reakcjach chemicznych pod wpływem czteroboranu sodowego i chlorku cyjanurowego w procesie utwardzania żywicy. Chlorek cyjanurowy i czteroboran sodowy wpływają na tworzenie się struktury przestrzennej utwardzanej żywicy, czego dowodem jest zwiększone pasmo absorpcji przy $1360\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ w widmie po utwardzeniu modyfikowanej żywicy w stosunku do żywicy nie modyfikowanej.

WYNIKI I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i rozważań teoretycznych można sformułować następujące ważniejsze wyniki i wnioski:



Rys. 12. Wyttrzymałość drewna i spoiny klejowej otrzymanej z modyfikowanego kleju (recepta VI) utwardzonego w obniżonej temperaturze i przy różnych czasach otwartych

1. Najlepsze wyniki wytrzymałości spoin klejowych badanych na sucho, po moczeniu i gotowaniu otrzymano przy stosowaniu nadtlenu benzoilu jako substancji wpływającej na obniżenie temperatury utwardzania i skrócenie czasu otwartego w procesie klejenia żywicą fenolowoformaldehydową Alpit w ilości 1 cz. w. na 100 cz. w. żywicy (recepta VII).

2. Zadowalające wyniki wytrzymałości spoin klejowych uzyskanych z klejenia w obniżonej temperaturze utwardzania i przy skróconym czasie otwartym otrzymano przy stosowaniu czteroboranu sodowego jako substancji modyfikującej (recepta I).

3. Z interpretacji widm w podczerwieni wynika, że stosowane jako modyfikatory nadtlenuk benzoilu, chlorek cyjanurowy oraz czteroboran sodowy biorą udział w tworzeniu się struktury przestrzennej podczas utwardzania modyfikowanej żywicy, a także powodują powstawanie złożonych eterów i grup $C=O$. Czteroboran sodowy może ponadto wpływać utleniająco.

4. Silne działanie utleniające w procesie utwardzania modyfikowanej żywicy wykazały dwuchromian potasowy i chromian sodowy.

5. Na podstawie przeprowadzonych badań można sugerować istnienie zależności między absorpcją zachodzącą w zakresie $1400-1300\text{ cm}^{-1}$, $1610-1500\text{ cm}^{-1}$ i $3500-3030\text{ cm}^{-1}$ a wytrzymałością spoin klejowych. Im bardziej wzrasta wielkość pasma absorpcji w zakresie $1400-1300\text{ cm}^{-1}$, $1590-1500\text{ cm}^{-1}$, a obniża się wielkość pasma w zakresie $1590-1610\text{ cm}^{-1}$ i $3500-3030\text{ cm}^{-1}$, tym wytrzymałość spoin klejowych jest większa.

LITERATURA

1. Carswell T. S.: Phenoplasts. Their structure, properties and Chemical Technology. High polymers, New York 1947.
2. Chrulew W. M., Friejdin A. S., Biełozierowa A. S., Aksienow W. W.: Skleiwianie drewniny za rubieżom. Moskwa—Leningrad 1961.
3. Gridina W. F., Klebanskij A. Ł., Dopofiejenko L. P., Krupnowa Ł. Ł.: Sintez i swojstwa borsiloksanowych polimierow s małym sodierzaniem bora na osnowie borsodierzaszczych sojedinenij rozlicznego strojenija. Wysokomolekularnyje sojedinenija, 1979. Nr IX.
4. Holtschmidt R.: Verfahren zur Herstellung von Phenolformaldehydharzen mit verbesserter Lösungsmittelbestandigkeit und verminderter Härtungstemperatur. Patentschrift 1094453, 1961, Bundesrepublik Deutschland.
5. Nikołajew A. F.: Sinteticeskije polimieri i plastikieskije massy na ich osnowie. Moskwa—Leningrad 1966.
6. Perkitny T., Krach H., Formanowicz M.: Wiązący na gorąco klej Alpit. Biblioteka Laboratorium Branżowego Sklejek w Bydgoszczy. Maszynopis 1946 r.
7. Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: Chemia związków wielkocząsteczkowych. Warszawa 1965.
8. Praca zbiorowa: Uspiechi w oblasti sintieza elementow organiczieskich polimierow. Moskwa 1966.
9. Tiemkina R. Z.: Technologie sintieticeskich smoł i klejow. Moskwa 1965.
10. Wirpsza Z.: Kwas cyjanurowy jako surowiec do wyrobu tworzyw sztucznych. „Polimery, związki wielkocząsteczkowe” 1969; nr 9.
11. Zenkteler M.: Klejenie drewna, cz. I i II. Warszawa 1964.
12. Zenkteler M.: Nowości w dziedzinie klejów do drewna, cz. I. „Przemysł Drzewny” 1964; nr 5.

Streszczenie

Substancje modyfikujące własności żywicy fenolowo-formaldehydowej Alapit stosowano w mieszaninie z rezorcyną, paraformaldehydem i wypełniaczem. Za kryterium oceny możliwości zastosowania tych substancji przy klejeniu w obniżonej temperaturze utwardzania żywicy ze 145°C do 120°C i przy skróceniu czasu zasuszania z 24 godz do 60 i 30 minut przyjęto wytrzymałość spoin klejowych na ścinanie.

Wpływ substancji modyfikujących na proces utwardzania żywicy Alpit badano za pomocą analizy widm absorpcji w podczerwieni.

Stosowane substancje wykazały wpływ na proces utwardzania żywicy Alpit oraz umożliwiły obniżenie temperatury utwardzania i czasu zasuszania masy klejowej na powierzchni forniru.

Доната Крутуль

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КЛЕЯ АЛЬПИТ

Краткое содержание

Фенолформальдегидный клей Альпит, изобретенный проф. Т. Перкитным и коллективом, применяется в Польше для проклейки влагоустойчивой фанеры. В работе вещества модифицирующие свойства смолы Альпит применялись в смеси с резорцином, параформальдегидом и наполнителем. В виде критерия оценки возможности применения этих веществ для снижения температуры затвердения смолы с 145 до 120°C и сокращения времени сушки с 24 часов до 60 и 30 минут, принято исследование устойчивости клеевых швов к срезыванию.

Влияние модифицирующих веществ на процесс затвердения фенолоформальдегидной смолы Альпит исследовалось путем анализа спектров обсорбции в ультрафиолете.

Применяемые вещества проявили влияние на процесс затвердения смолы Альпит, а также сделали возможным снижение температуры затвердения и времени сушки клеевой массы на поверхности фанеры.

Donata Krutul

INVESTIGATIONS ON THE IMPACT OF CERTAIN CHEMICAL SUBSTANCES ON THE PROPERTIES OF THE ALPIT PHENOL-FORMALDEHYDE GLUE

Summary

The experiments were carried on with the phenol-formaldehyd resin Alpit devised by prof. T. Perkitny with his team as a glue for waterproof plywood production.

Substances modifying properties of the Alpit were used in a mixture with resorcin, paraformaldehyde and a filler. The shear strength of glue welds has been accepted as a criterion for the appraisal of applicability of these substances in gluing at a lowered temperature of resin hardening from 145 to 120°C and with the reduction in drying time from 24 h down to 60 and 30 minutes.

The impact of modifying substances on the process of Alpit resin hardening was examined with the aid of absorption spectrum analysis in infra-red.

The substances used indicated their impact upon Alpit resin hardening process and enabled the reduction in both hardening temperature and the duration of glue mass drying on veneer surface.