

BADANIA KLEJOWEJ ŻYWICY FENOLOWO-FORMALDEHYDOWEJ
„FENOLIT-43” METODĄ SPEKTROSKOPII MAGNETYCZNEGO
REZONANSU JĄDROWEGO (NMR)

Stanisław Prosyk

Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

Badano właściwości termoutwardzalnej żywicy fenolowej metodą spektroskopii NMR. Widma wykonywano dla żywicy w postaci zacetylowanej. Na podstawie uzyskanych rezultatów opisano strukturę chemiczną żywicy oraz określono właściwości decydujące o reaktywności żywicy. Uzyskane dane umożliwiły wyjaśnienie różnic między badaną żywicą a odpowiednikami zagranicznymi.

WSTĘP

W pracach poświęconych określeniu wpływu stopnia usieciowania żywicy fenolowej Fenolit-43 na właściwości uzyskiwanych połączeń klejowych dowiedziono między innymi, że użyta w badaniach żywica charakteryzuje się w porównaniu z odpowiednikami zagranicznymi niższą reaktywnością [4, 6, 7]. Oznacza to w praktyce konieczność stosowania wyższych temperatur i dłuższych czasów prasowania do uzyskania porównywalnych stopni usieciowania żywicy w spoinie klejowej. Rezultaty dalszych badań prowadzonych przy zastosowaniu spektrofotometrii w podczerwieni oraz różnicowej analizy termicznej pozwoliły scharakteryzować przemiany zachodzące w trakcie utwardzania żywicy Fenolit-43, nie dostarczając jednakże argumentacji pozwalających wyjaśnić wspomniane różnice w zakresie reaktywności [5, 8].

Z danych literaturowych wynika, iż znaczące możliwości w badaniach struktury chemicznej żywic klejowych stwarza technika NMR, którą z powodzeniem stosowano w analizie żywic fenolowych, zarówno typu nowolakowego, jak i rezolowego [1, 2, 3, 11, 12]. W badaniach żywic fenolowych metodą NMR odrębnym zagadnieniem jest również kwestia odpowiedniego przygotowania próbek żywicy do analiz.

Zgodnie z tym, co powiedziano wyżej, postanowiono przeprowadzić badania w których brano pod uwagę następujące aspekty:

- metodyczny, w którym dążono do wytypowania i szczegółowego opracowania sposobu przygotowania żywicy Fenolit-43 do wykonywania analiz NMR;
- poznawczy, w którym zmierzano do opisu struktury chemicznej badanej żywicy oraz wyjaśnienia różnic w zakresie stwierdzanej, porównywalnie niższej w stosunku do odpowiedników zagranicznych, reaktywności żywicy Fenolit-43.

METODYKA BADAŃ

MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

Do badań użyto termoutwardzalnej klejowej żywicy fenolowej typu rezolowego o nazwie handlowej Fenolit-43 (rodzaj S) wyrabianej przez Zakłady Sklejek i Chemicznego Przerobu Drewna w Bydgoszczy. Podstawowe właściwości żywicy oznaczone zgodnie z ustaleniami normy BN-67/6317-01, przedstawiały się następująco: lepkość dynamiczna 1628 mPa·s, sucha pozostałość 44,3%, pH=9,4, zawartość wolnego fenolu 1,91%, wolnego formaldehydu 1,23%. Bliższe dane odnośnie do użytej do doświadczeń partii żywicy podano w pracy [5].

PRZYGOTOWANIE ŻYWICY DO ANALIZ NMR

Dane literaturowe dowodzą, iż w celu umożliwienia interpretacji uzyskiwanych widm NMR dla żywic fenolowych typu rezolowego konieczne jest podstawienie atomów wodoru w grupach hydroksylowych żywicy, np. poprzez ich zacetylowanie [11, 12]. W pracy przyjęto sygnalizowany powyżej sposób przygotowania próbek do analiz NMR, prowadząc acetylowanie żywicy Fenolit-43 zgodnie z ogólnymi założeniami podanymi przez Woodbeya i współpracowników [12]. Przedstawiony poniżej szczegółowy przebieg acetylowania ustalono na drodze doświadczalnej, przyjmując jako kryterium oceny tego procesu jakość otrzymywanych widm.

Do szalek Petriego o średnicy 90 mm odważano po 5 g żywicy Fenolit-43, którą następnie zasuszano w pomieszczeniu pracowni przy temperaturze około 20°C i wilgotności względnej powietrza $65 \pm 5\%$ w czasie 24 h. Zasuszone warstwy żywicy zeszkrobywano po czym rozdrabniano w młynku Retscha do wielkości ziarna przechodzącego przez sito o boku oczka kwadratowego 120 μm . Sproszkowaną żywicę suszono do stałej masy w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu. Następnie odważano 1 g sproszkowanej żywicy i przystępowano do acetylowania. Acetylowanie prowadzono przy użyciu bezwodnika kwasu octowego w roztworze pirydyny (30 cm³ mieszaniny acetylującej w stosunku objętościowym 1 : 1) w temperaturze 20°C i czasie 6 h. Po upływie podanego czasu zacetylowaną żywicę wytrącano z roztworu poprzez dodawanie do mieszaniny reakcyjnej 30 cm³ wody destylowanej. Następnie całość przenoszono do rozdzielacza i za pomocą eteru etylowego ekstrahowano frakcję rozpuszczalną. Otrzymany osad przemywano na sączku bibułowym kolejno następującymi roztworami: 5-procentowym kwasem solnym, 5-procentowym kwaśnym węglanem sodowym i wodą destylowaną. Osad przenoszono do naczynek wagowych i suszono do stałej masy w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu.

WYKONYWANIE ANALIZ NMR

W charakterze rozpuszczalnika zacetylowanej żywicy „Fenolit-43” użyto deuterowanego chloroformu, natomiast jako wzorca heksametylodisiloksanu (HMDS) o przesunięciu chemicznym $\delta=0,06$ ppm. Analizy NMR wykonywano w aparacie Varian HA-60 Mz typ EM-360.

Tabela 1

Wartości przesunięć chemicznych δ dla żywic fenolowo-formaldehdowych typu rezolowego w postaci zacetylowanej [11, 12]
 Values of chemical shift regions δ for acetylated phenol-formaldehyde type resole resins [11, 12]

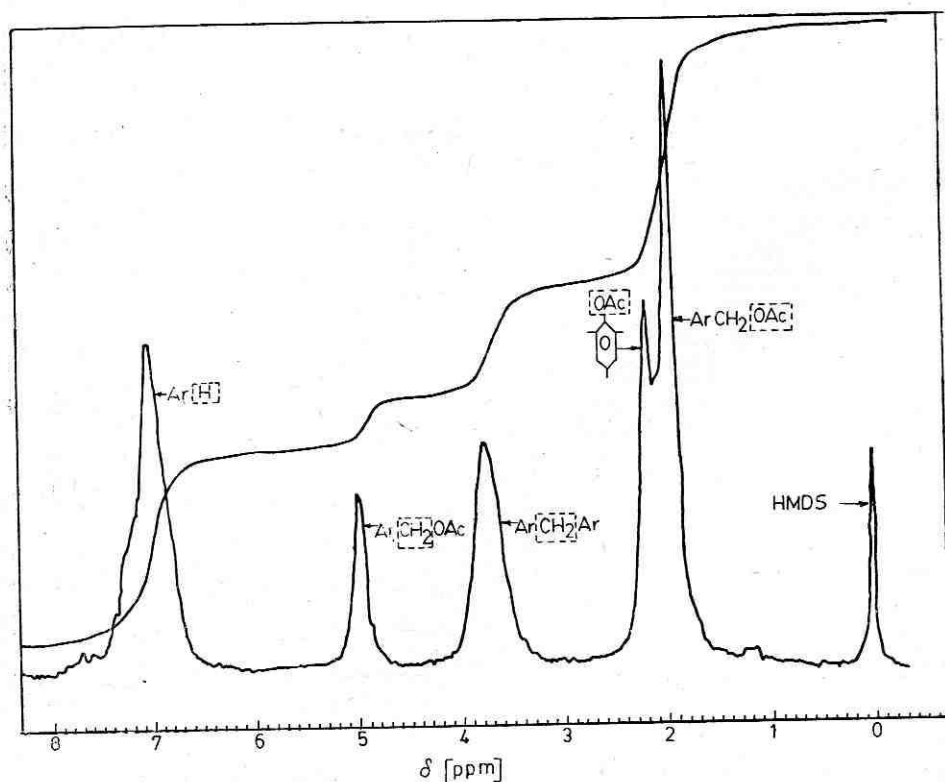
Ugrupowania chemiczne Chemical groups	δ (ppm)
Aromatyczne protony podstawionych pierścieni benzenowych (Ar): ArH Aromatic protons of substituted benzene rings (Ar): ArH	6,58 - 7,67
Metylenowe protony grup zacetylowanych (Ac): Methylene protons of acetylated groups (Ac): AcOC ₆ H ₄ CH ₂ OAc	4,70 - 5,30
ortho-	5,02 - 5,03
ortho-	
para-	5,02 - 5,05
para-	
2,4 (AcOCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ OAc	5,00
Metylenowe protony mostków difenylometanowych: Methylene protons of diphenylmethane type bridges: ArCH ₂ Ar	3,50 - 4,20
Metylowe protony grup zacetylowanych: Methyl protons of acetylated groups:	1,50 - 2,50
AcOC ₆ H ₃	2,19
AcOC ₆ H ₄ CH ₂ OAc	
orto-	1,95 - 2,00
ortho-	
para-	1,97 - 2,03
para-	

Gromadząc dane do interpretacji widm NMR wzięto pod uwagę poglądy głoszone między innymi przez Silversteina i Basslera [10] oraz Roberta [9], iż w analizie polimerów procesy relaksacji typu spin-spin lub spin-sieć przestrzenna oraz stałe sprzężenia są niezwykle trudne zarówno do zarejestrowania, jak i interpretacji. Z powyższych względów analizowanie widm NMR dla żywic fenolowych zasadniczo ogranicza się do identyfikacji przesunięć chemicznych. Wartości przesunięć chemicznych dla żywic fenolowych typu rezolowego w postaci zacetylowanej podano w tabeli 1.

UZYSKANE WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Widmo NMR żywicy Fenolit-43 w postaci zacetylowanej wraz z przypisaniem zidentyfikowanych struktur chemicznych przedstawiono na rysunku 1. Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 1 przy wartości przesunięcia chemicznego $\delta=7,04$ ppm

absorbują wodory pierścienia benzenowego. Według Roberta [9] wartość tego przesunięcia praktycznie wyklucza podstawienie pierścienia w pozycji meta- w stosunku do grupy fenolowej. Metylenowe protony ugrupowań $-\text{CH}_2\text{OAc}$ żywicy są zlokalizowane przy wartości $\delta=5,03$ ppm. Przesunięcie chemiczne z maksimum

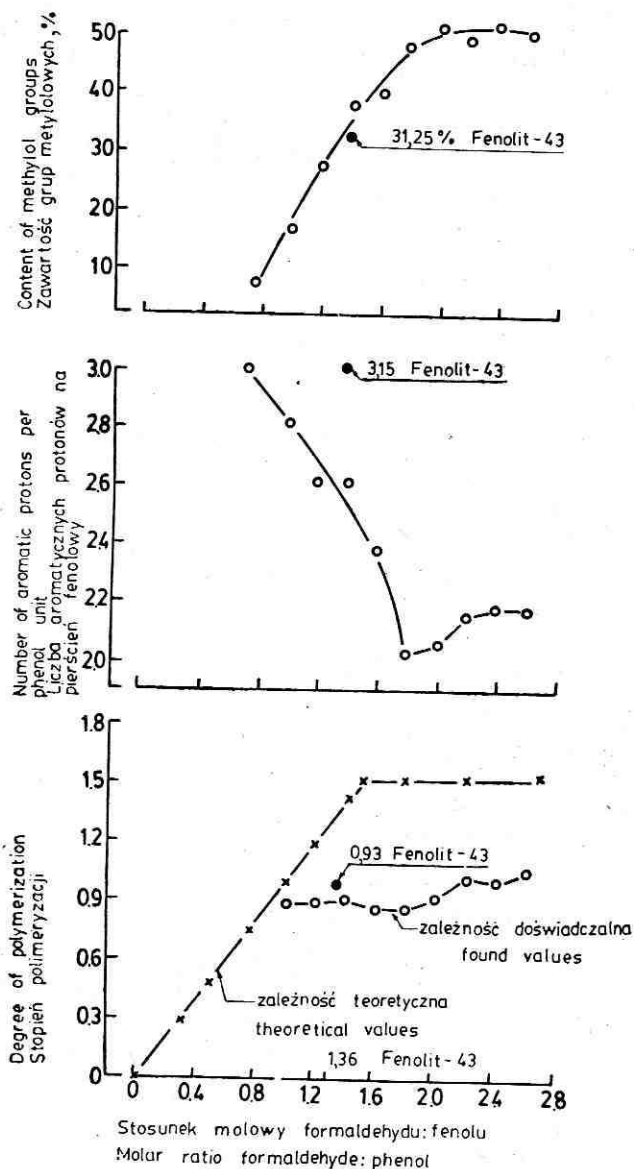


Rys. 1. Widmo NMR żywicy fenolowej Fenolit-43 w postaci zacetylowanej: Ar - pierścień benzenowy, Ac - grupa acetylowa

Fig. 1. NMR spectra of acetylated phenolic resin Fenolit-43: Ar - benzene ring, Ac - acetoxyethyl group

przy $\delta=3,82$ ppm odpowiada protonom metylenowym mostków difenylometylenowych. Wartość $\delta=2,19$ ppm charakteryzuje protony metylowe zacetylowanych grup fenolowych. Natomiast $\delta=1,95$ ppm odpowiada protonom metylenowym zacetylowanych grup metylołowych w pozycji orto- w stosunku do zacetylowanych grup fenolowych żywicy.

W kontekście przeprowadzonych badań za wielce interesujące i przydatne do interpretacji uzyskanych rezultatów uznać należy dane opublikowane przez Steinera [11], który za pomocą metody NMR analizował właściwości klejowych żywic fenolowych do drewna kondensowanych przy zmiennym stosunku molowym formaldehydu (F) do fenolu (P) i przy użyciu różnych katalizatorów. W konkluzji tych badań cytowany autor, przy uwzględnieniu danych z widm NMR uzyskanych



Rys. 2. Porównanie właściwości żywicy fenolowej Fenolit-43 i klejowych żywic fenolowo-formaldehydowych do drewna kondensowanych przez Steinerja [11]

a) zawartość grup metylowych, b) liczba aromatycznych protonów przypadająca na pierścień fenolowy, c) stopień polimeryzacji

Fig. 2. Comparison of properties phenolic resin Fenolit-43 and phenol-formaldehyde wood adhesives condensed by Steiner [11]

a) content of methylol groups, b) number of aromatic protons per phenol unit, c) degree of polymerization

dla żywic fenolowych w postaci zacetylowanej, wyprowadził uogólnione zależności umożliwiające określenie takich właściwości żywic jak: zawartość grup metylolowych, stopień polimeryzacji, stosunek molowy reagentów F : P użytych do syntezy

oraz stopień podstawienia pierścieni fenolowych. Przy uwzględnieniu wspomnianych zależności wyliczono odpowiednie wartości dla żywicy Fenolit-43, przedstawiając je w ujęciu porównawczym z danymi literaturowymi na rysunku 2.

Wyznaczony na podstawie danych analitycznych z widm NMR stosunek mowy F : P dla żywicy Fenolit-43 wynosi 1,36, co praktycznie biorąc pozostaje zgodne z recepturą kondensacji żywicy i świadczy o przestrzeganiu przez producenta parametrów technologicznych jej wytwarzania. Na rysunku 2a przedstawiono zawartość grup metylolowych. Ilość tych grup dla badanej żywicy wynosi zaledwie 31,25%, co niewątpliwie w dużym stopniu pozwala wyjaśnić akcentowaną we wstępie pracy relatywnie niższą reaktywność żywicy Fenolit-43. Warto podkreślić, że najwyższą zawartość tych grup układającą się na poziomie około 50% Steiner uzyskiwał dla żywic kondensowanych przy stosunku molowym reagentów F : P wynoszącym 1,8 i przekraczającym tę wartość. Na rysunku 2b zobrazowano kształtowanie się stopnia podstawienia pierścieni fenolowych żywicy, który wyrażano liczbą aromatycznych protonów przypadających na jednostkę fenolową. Dla żywicy Fenolit-43 wartość ta kształtuje się na poziomie przekraczającym 3 niepodstawione atomy wodoru przypadające na pierścień fenolowy żywicy, odbiegając tym samym wyraźnie od wyników opublikowanych przez Steinera, który zbliżone wartości otrzymywał dla żywic kondensowanych przy niskich stosunkach molowych F : P. Na rysunku 2c zilustrowano przebieg stopnia polimeryzacji, który wyrażano ilorazem liczby mostków metylenowych do ilości pierścieni fenolowych. Średni stopień polimeryzacji dla żywicy Fenolit-43 wynosi 0,93, korespondując z danymi porównawczymi. Należy podkreślić, że stopień polimeryzacji żywic fenolowych stwierdzany przez Steinera w ujęciu danych doświadczalnych koresponduje z obliczonym teoretycznie jedynie w przedziale stosunków molowych F : P w zakresie od 0,75 - 1,1. Powyżej tych wartości osiąga on stały poziom zbliżony do 75% teoretycznie wyliczonej zdolności do polimeryzacji żywic. W podsumowaniu swych badań Steiner zaakcentował, że prowadzenie procesu kondensacji klejowych żywic fenolowych przy stosunku molowym F : P poniżej 1,4 nie pozwala uzyskać żywic klejowych zapewniających optymalne właściwości spoin.

W podsumowaniu przeprowadzonych badań można stwierdzić, że żywica Fenolit-43 posiada strukturę chemiczną zgodnie z literaturowo przyjętym schematem budowy żywic fenolowych typu rezolowego. Grupy metylolowe badana żywica ma zlokalizowane, zarówno w położeniu orto-, jak i para- w stosunku do grupy fenolowej. W porównaniu z danymi opublikowanymi przez Steinera, w danych dla żywicy Fenolit-43 uwagę zwraca stosunkowo niska zawartość grup metylolowych, która wynika z nieodpowiedniego stopnia podstawienia pierścieni fenolowych.

WNIOSKI

- Na podstawie przeprowadzonych badań sformułować można następujące wnioski:
1. Opisany w pracy sposób przygotowania próbek żywicy fenolowej Fenolit-43 pozwala uzyskiwać dobre jakościowo widma NMR.

2. Żywica fenolowa Fenolit-43 wykazuje budowę chemiczną zgodną z powszechnie przyjętym schematem strukturalnym dla żywic typu rezolowego.
3. Jako przyczynę niższej reaktywności żywicy Fenolit-43 w stosunku do niektórych odpowiedników zagranicznych można wskazać:
 - zbyt mały stopień podstawienia pierścieni fenolowych żywicy,
 - niską zawartość grup metylolowych w żywicy.
4. Wzrost reaktywności żywicy Fenolit-43 można osiągnąć przez zwiększenie stosunku molowego formaldehydu do fenolu w procesie kondensacji żywicy.

Praca wpłynęła do Redakcji w lutym 1988 r.

LITERATURA

1. Anderson R., Haines A. H., Stark B. P.: Analysis of resorcinol-phenol-formaldehyde resins by NMR spectroscopy. *Ang. Makromol. Chemie* 1972, 26, 171.
2. Anonim: Nuclear magnetic resonance of phenol-formaldehyde resins. *Paint Tech.* 1971, 35 (5), 29.
3. Chiavarini M. i in.: Compositive characterization of urea-formaldehyde adhesives by NMR spectroscopy. *Ang. Makromol. Chemie* 1975, 46, 151.
4. Proszyk S.: Wpływ parametrów utwardzania żywicy fenolowej wiążącej na gorąco na właściwości lepkością klejonego drewna. IV Seminar n/t-Pokroky vo vyrobe a pouziti lepidel v drevopriemysle. Zbornik referatov. Zvolen 1979, 129.
5. Proszyk S.: Zastosowanie różnicowej analizy termicznej (DTA) do badań klejowej żywicy fenolowo-formaldehydowej „Fenolit-43”. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu* 1983 CXLIII, 75.
6. Proszyk S.: Wpływ stopnia usieciowania żywicy fenolowo-formaldehydowej „Fenolit-43” na wytrzymałość spoin klejowych. *Folia Forestalia Polonica* 1984, seria B, 15, 121.
7. Proszyk S.: Badania stopnia usieciowania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-formaldehydowej „Fenolit-43”. PTPN Wydział Nauk Tech., Pr. Kom. Technol. Drewna w Poznaniu. Sprawozdania nr 1, 1987, 20.
8. Przybylak A., Proszyk S.: Badania procesu termicznego utwardzania klejowej żywicy fenolowo-formaldehydowej „Fenolit-43” metodą spektrofotometrii w podczerwieni. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu* 1983 CXLIII, 89.
9. Roberts J. D.: Magnetyczny rezonans jądrowy. Zastosowanie w chemii organicznej. WNT Warszawa 1963.
10. Silverstein R. M., Bassler G. C.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. PWN Warszawa 1970.
11. Steiner P. R.: Phenol-formaldehyde wood adhesive characterization by proton magnetic resonance spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 1975, 19 (1), 215.
12. Woodbrey J. C., Higginbottom H. P., Culbertson H. M.: Proton magnetic resonance study on the structures of phenol-formaldehyde resins. *J. Polym. Sci. p. A* 1965, 3, 1079.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЕЕВОЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ „ФЕНОЛИТ-43” МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)

Резюме

Исследовали свойства терморепактивной фенольной смолы „Фенолит-43” методом ЯМР-спектроскопии с использованием ацетилованных образцов. На основе спектров ЯМР охарактеризована химическая структура смолы, определены содержание метилольных

групп, степень полимеризации, молярное отношение формальдегида и фенола, а также число незамещенных атомов водорода в фенольных кольцах смолы.

В итогах проведенных исследований установлено, между прочим, что смола „Фенолит-43” имеет слишком низкую степень замещения фенольных колец. Выявлено также слишком низкое содержание метилольных групп.

INVESTIGATIONS ON PHENOL-FORMALDEHYDE GLUE RESIN “FENOLIT-43” BY THE METHOD OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY (NMR)

Summary

In order to investigate the properties of phenol resin Fenolit-43 the spectra of specimens in acetylated form were made by NMR method. On the base of NMR spectra chemical structure of the resin was characterised and following properties were determinated: number of methylol groups, degree of polymerization, molar ratio of formaldehyde to phenol and number of non-substituted hydrogen atoms in phenol rings of resin.

Investigation results revealed that Fenolit-43 resin shows low degree of substitution of phenol rings and excessively low content of methylol groups.

Adres autora:

Dr inż. Stanisław Proszyk
Akademia Rolnicza w Poznaniu
Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna
ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-627 Poznań