FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 28, 1997

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ZMODYFIKOWANEJ FURFURALEM KLEJOWEJ ŻYWICY FENOLOWO-FORMALDEHYDOWEJ

Barbara Gos [1], *Włodzimierz Lewandowski* [2]
Katedra Fizykochemicznych Podstaw Technologii Drewna, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie [1/]
Katedra Chemii Ogólnej, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie [2/]

Modyfikowano podczas syntezy klejową żywicę fenolowo-formaldehydową furfuralem. Określono właściwości żywic zmodyfikowanej i niemodyfikowanej otrzymanych w warunkach laboratoryjnych oraz porównano je z cechami żywicy komercyjnej. Do badań stosowano metody wytrzymałościowe oraz spektroskopię (FT-IR).

Słowa kluczowe: synteza, żywica fenolowo-formaldehydowa, modyfikacja, furfural, spektroskopia FT-IR, wytrzymałość spoin

WSTĘP

Klejowe żywice fenolowo-formaldehydowe (PF) zalicza się do spoiw o niskiej reaktywności. Doprowadzenie tych żywic do pełnego utwardzenia jest możliwe przy zastosowaniu relatywnie wysokiej temperatury prasowania (ok. 140°C) lub przez istotne obniżenie odczynu roztworu klejowego (pH ok. 1,0).

W praktyce osiągnięcie tak wysokiej temperatury wewnątrz klejonego drewna jest uciążliwe i kosztowne. Natomiast stosowanie klejów o niskim pH powoduje osłabienie, przez silne kwasy, drewna bezpośrednio stykającego się ze spoiną. W celu umożliwienia pełnego utwardzenia żywicy, bez konieczności stosowania tak drastycznych środków, konieczne jest stosowanie odpowiednich modyfikatorów żywicy. W efekcie tych rozwiązań można obniżyć temperaturę prasowania przy klejeniu na gorąco lub zmniejszyć pH kleju, przy prowadzeniu procesu w nie podwyższonej temperaturze.

Odpowiednie dodatki wpływają nie tylko na zmianę parametrów klejenia, ale także na cenę samego kleju. Wysoki koszt fenolu oraz jego brak spowodował intensywne poszukiwania zamienników i opracowania nowych klejów o podobnych właściwościach (Gos i Lewandowski 1996, Olivares i in. 1995, Proszyk i Pajdosz 1993).

Kim, Boyd i Strickland (1994) przeprowadzili badania płyt OSB zaklejanych modyfikowaną żywicą fenolową, dowodząc, że użycie furfuralu w ilości 0,25 mola na 1 mol fenolu jest technologicznie uzasadnione. Powoduje to zwiększenie suchej pozostałości w żywicy, pozwalając również na zaoszczędzenie fenolu. Z badań Krach i Gos (1973) wynika, iż dodatek furfuralu do żywic aminowych ma istotny wpływ na zwiększenie wodoodporności spoin klejowych. Baxter i Redfern (1958) zastosowali furfural jako środek częściowo zastępujący formaldehyd w żywicach typu rezolowego, stosowanych przy produkcji sklejki z fornirów iglastych. W przeszłości wiele uwagi poświęcono aktywacji chemicznej drewna za pomocą furfuralu i alkoholu furfurylowego (Zavarin 1984).

Celem podjętej pracy było dążenie do obniżenia temperatury prasowania poprzez modyfikację żywicy PF furfuralem, nie obniżając przy tym właściwości uzyskiwanych spoin klejowych.

Zakres pracy obejmował określenie:

- właściwości fizykochemicznych modyfikowanych żywic
- struktury chemicznej utwardzonych polikondensatów
- wytrzymałości i wodoodporności spoin klejowych.

OPIS PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

Syntezę żywicy PF prowadzono według danych literaturowych (Gos i Lewandowski 1996). Do kolby szklanej trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadzono fenol w postaci roztworu o stężeniu 86,6% oraz dodawano 50% roztwór NaOH (stosunek molowy P:F wynosił 1 : 1,8). Następnie całość mieszano przy intensywnym chłodzeniu. Po uzyskaniu temperatury 30°C wprowadzano do kolby porcjami formaldehyd w postaci formaliny o stężeniu 38%; w przypadku żywicy modyfikowanej, formalinę dozowano wraz z furfuralem (stosunek molowy P:F:F wynosił 1 : 1,55 : 0,25). Kondensację prowadzono w temperaturze 80-90°C do uzyskania czasu wypływu żywicy ok. 30 s.

Na podstawie przeprowadzonych licznych syntez, do dalszych badań wytypowano żywice otrzymane bez udziału i z udziałem 14% furfuralu, wprowadzając go jako zamiennik formaldehydu. Dla porównania właściwości fizykochemicznych i wytrzymałościowych zastosowano również klej przemysłowy fenolowo-formaldehydowy K-48.

Widma w podczerwieni zarejestrowano za pomocą spektrofotometru firmy Perkin-Elmer model 2000, w zakresie 4000-400 cm^{-1}. Stosowano technikę prasowania preparatów w pastylkach z bromku potasu (w przypadku widm żywic klejowych) oraz w filmie w chloroformie (w przypadku furfuralu).

Do badań wytrzymałości spoin na ścinanie przez rozciąganie przygotowano kleje z udziałem garbników rozprowadzonych w kredzie (na 100 cz.m. kleju dodawano 8 cz.m. wypełniacza).

Przyjęto następujące parametry klejenia:

- wilgotność sklejonego drewna	8,5%
- ilość nanoszonego kleju	180 g/m^2
- temperatura prasowania	110, 120, 130°C
- ciśnienie prasowania	1,5 MPa
- czas prasowania	10 min.

Próbki do badań wytrzymałościowych przygotowano wg normy PN EN 205. Wytrzymałość spoin klejowych określono wg normy PN EN 204, po wybranych testach 1, 3, 4, 5 i 6. W tabeli 1 zestawiono wybrane testy, podając warunki badania spoin oraz wymaganą wytrzymałość.

WYNIKI BADAŃ

W tabeli 2 zestawiono właściwości fizykochemiczne badanych klejów.

Reaktywność badanych żywic klejowych wahała się od 84 do 224 s. Największą reaktywność (84 s) wykazała żywica modyfikowana furfuralem (PFF), natomiast najmniejszą (224 s) żywica klejowa otrzymana w warunkach przemysłowych (PF-K). Furfural, jako aldehyd aromatyczny łatwo ulegający reakcji kondensacji może być

Tabela 1

Table 1

Wybrane testy badania spoin klejowych według normy PN EN 204

List of choosen tests of glue lines accordingly to PN EN 204 standard

Numer testu Test number	Warunki badania spoin klejowych Conditions of investigation of glue lines	Wymagana wytrzymałość spoin Required strength of glue lines (MPa)
1	7 d*/, p*/ 23°C/50%**/	≥ 10
3	7 d, p 23°C/50% 4 d, w*/ 23±2°C	≥ 4
4	7 d, p 23°C/50% 4 d, w 23±2°C 7 d, p 23°C/50%	≥ 8
5	7d, p 23°C/50% 6 h, w 100°C 2 h, w 23±2°C	≥ 4
6	7 d, p 23°C/50% 6 h, w 100°C 2 h, w 23±2°C 7d, p 23°C/50%	≥ 8

*/ d - doba (day); p - powietrze (air); w - woda (water)

**/ temperatura powietrza (air temperature) 23±2°C; wilgotność względna powietrza (relative air humidity) 50±5%

modyfikatorem inicjującym tę reakcję w procesie utwardzania żywic klejowych (Baxtern i Redfern 1958).

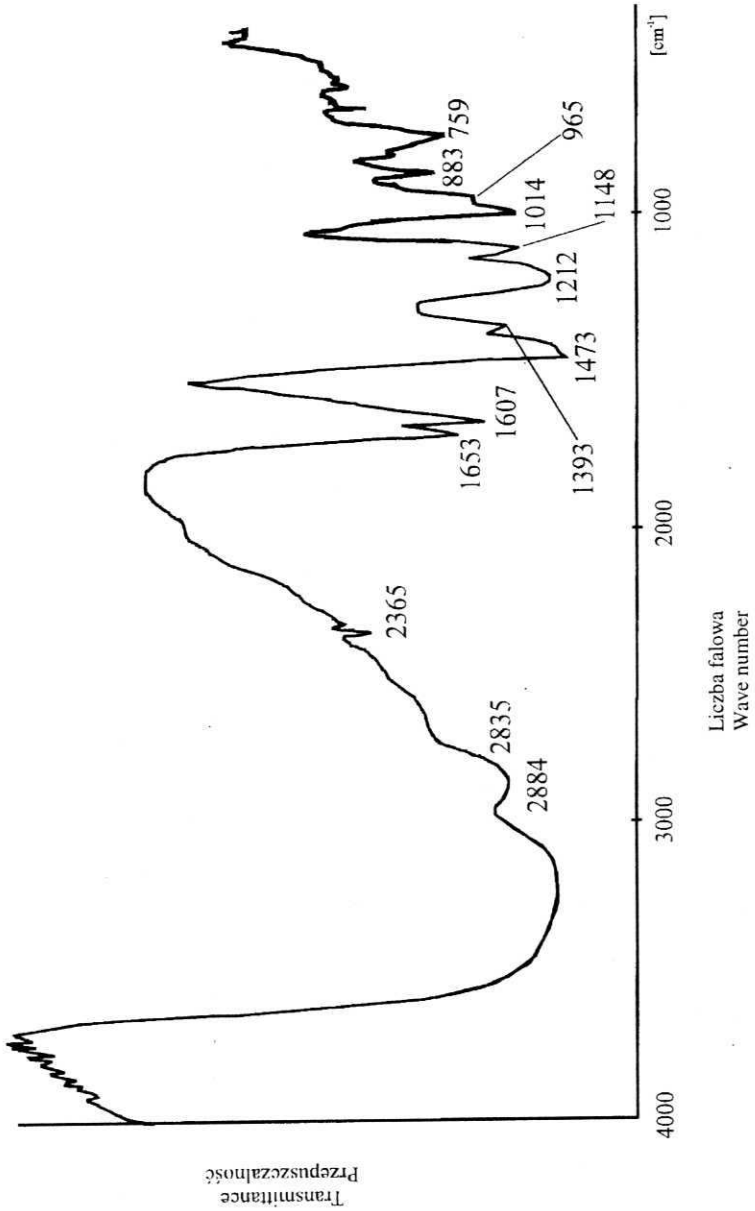
Najwyższą zawartość suchej substancji uzyskano odpowiednio dla żywic PF i PFF, która wynosiła 54-55%, najniższą zaś charakteryzowała się żywica PF-K (38%). Wartość pH dla żywicy otrzymanej w warunkach przemysłowych (PF-K) i laboratoryjnych (PF) wynosiła 10. Modyfikacja żywicy furfuralem wpłynęła na nieznaczne obniżenie odczynu żywicy PFF do pH 9.

W podsumowaniu można stwierdzić, że modyfikowana furfuralem żywica PF charakteryzowała się wyższą reaktywnością i zawartością suchej masy od żywicy komercyjnej PF-K. Otrzymana zmodyfikowana żywica klejowa PFF wykazała dobre właściwości fizykochemiczne.

Na rys. 1 i 2 przedstawiono widma w podczerwieni odpowiednio dla żywicy fenolowo-formaldehydowej modyfikowanej furfuralem oraz żywicy fenolowo-formaldehydowej bez dodatku furfuralu.

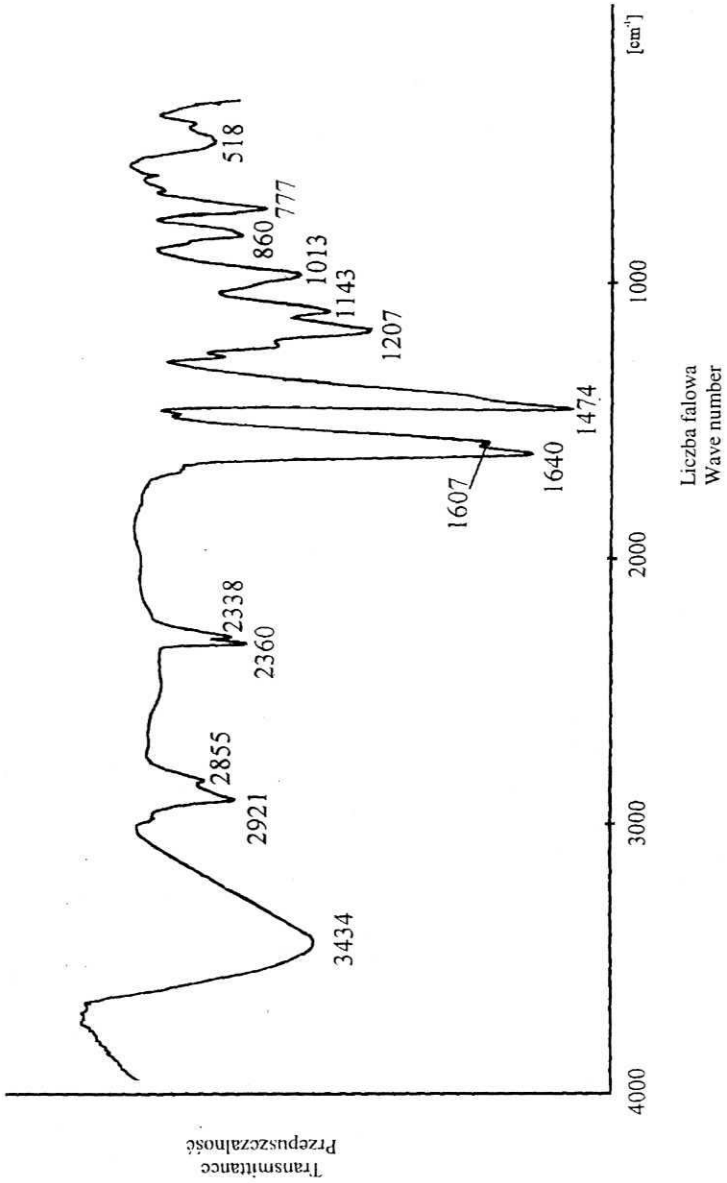
Z porównania widm żywicy fenolowo-formaldehydowej z dodatkiem furfuralu oraz bez jego udziału (rys. 1 i 2) wynika, iż furfural był aktywnym reagentem w czasie syntezy żywicy.

W widmach żywicy PFF nie nastąpiło zwiększenie intensywności pasm (proporcjonalnie do procentu dodawanego furfuralu) w zakresach drgań walencyjnych i deformacyjnych grupy aldehydowej. Gdyby w żywicy furfural zachował się w formie nie związanej, należałoby oczekiwać wzrostu intensywności pasm wolnej grupy karbonylowej pochodzą-



Rys. 1. Widmo w podczerwieni (FT-IR) żywicy fenolowo-formaldehydowej modyfikowanej furfuralem

Fig. 1. Infrared spectrum (FT-IR) of phenol-formaldehyde resin modified by furfural



Rys. 2. Widmo w podczerwieni (FT-IR) żywicy fenolowo-formaldehydowej bez dodatku furfuralu

Fig. 2. Infrared spectrum (FT-IR) of phenol-formaldehyde resin without addition of furfural

Tabela 2
Table 2

Właściwości fizykochemiczne żywic
Physico-chemical properties of the resins

Rodzaj żywicy Kind of resin	Reaktywność (s) Reactivity (s)	Sucha pozostałość (%) Dry solid content (%)	pH
fenolowo-formaldehydowa phenol-formaldehyde (PF)	117	55,3	10
fenolowo-formaldehydowo -furfuralowa phenol-formaldehyde-furfural (PFF)	84	54,0	9
przemysłowa fenolowo-formaldehydowa industrial phenol-formaldehyde (PF-K)	224	38,2	10

cej z grupy aldehydowej w zakresach 1670 i 760 cm^{-1} odpowiadających drganiom walencyjnym [γ (C=0)] i deformacyjnym [σ (C=0)].

Porównanie szerokości połówkowej pasm w widmach FT-IR żywicy PFF z szerokością odpowiednich pasm żywicy PF i pasm niezwiązanego furfuralu dostarcza informacji na temat oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych. W widmach FT-IR żywicy PFF nastąpiło względne zwiększenie (w porównaniu z pasmami żywicy PF i furfuralu) szerokości połówkowej pasm grupy hydroksylowej [γ (OH) 3400 cm^{-1}] i grupy karbonylowej [γ (C=0) 1650 cm-1]. Wskazuje to na pojawienie się dodatkowych między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych przy włączeniu furfuralu do struktury żywicy. Jak wiadomo, utworzenie wiązań wodorowych powoduje przesunięcie niektórych pasm absorpcji w widmach IR, a szczególnie pasm grup OH i C=0), w kierunku mniejszych liczb falowych oraz wyraźny wzrost ich szerokości połówkowej (Janowski i Lewandowski 1982). Dodatkowe wiązania powodują zwiększenie usieciowania polimeru i mogą stabilizować jego strukturę.

W tabeli 3 oraz na rysunku 3 przedstawiono średnie wyniki wytrzymałości spoin dla kleju PFF. Uzyskane wyniki badań dla kleju zmodyfikowanego furfuralem (PFF) przy klejeniu w temp. 110°C spełniły wymagania normy PN EN 204 tylko po cyklu 1, 3 i 4. Natomiast po cyklu 5 wszystkie próbki uległy zniszczeniu podczas zamocowywania ich w maszynie wytrzymałościowej. Po cyklu 6 wytrzymałość spoin wynosiła ok. 5 MPa, a więc była niższa od wymagań normy.

Na uwagę jednak zasługuje fakt, iż klejenie próbek w temp. 120°C dało pozytywne wyniki wytrzymałościowe po wszystkich badanych cyklach, wyniki te były zbliżone do rezultatów otrzymywanych przy klejeniu w temp. 130°C i były zgodne z wymaganiami normy (rys. 3).

Tabela 3

Table 3

Wyniki badań wytrzymałości i odporności spoin z klejowej żywicy fenolowo-formaldehydowo-furfuralowej (PFF) w funkcji temperatury prasowania

Results of strength and resistance of glue lines of phenol-formaldehyde-furfural adhesive (PFF) as versus of pressing temperature

Testy (wg tabeli 1) Tests (acc. to table 1)	Temperatura prasowania (°C) Pressing temperature (°C)								
	110			120			130		
	Wytrzymałość spoin */ Strength of glue lines								
	$\overline{X}$	δ_{n-1}	v	$\overline{X}$	δ_{n-1}	v	$\overline{X}$	δ_{n-1}	v
	MPa		%	MPa		%	MPa		%
1	11,9	1,8	15	13,3	2,6	20	12,8	1,6	13
3	7,1	1,6	23	7,0	1,5	19	7,5	0,9	12
4	11,4	3,3	29	11,3	2,2	20	12,9	1,1	8
5	-	-	-	5,0	2,1	41	5,9	1,6	27
6	5,4	0,8	15	10,1	2,0	19	11,7	3,7	32

*/ $\overline{X}$ - średnia arytmetyczna
arithmetic mean
δ_{n-1} - odchylenie standardowe
standard deviation
v - współczynnik zmienności
coefficient of variation

Duża reaktywność żywicy PFF (tab. 1) oraz zaobserwowane na widmach IR (rys. 1 i 2) zwiększenie usieciowania polimeru PFF, może mieć istotny wpływ na wyniki wytrzymałości spoin.

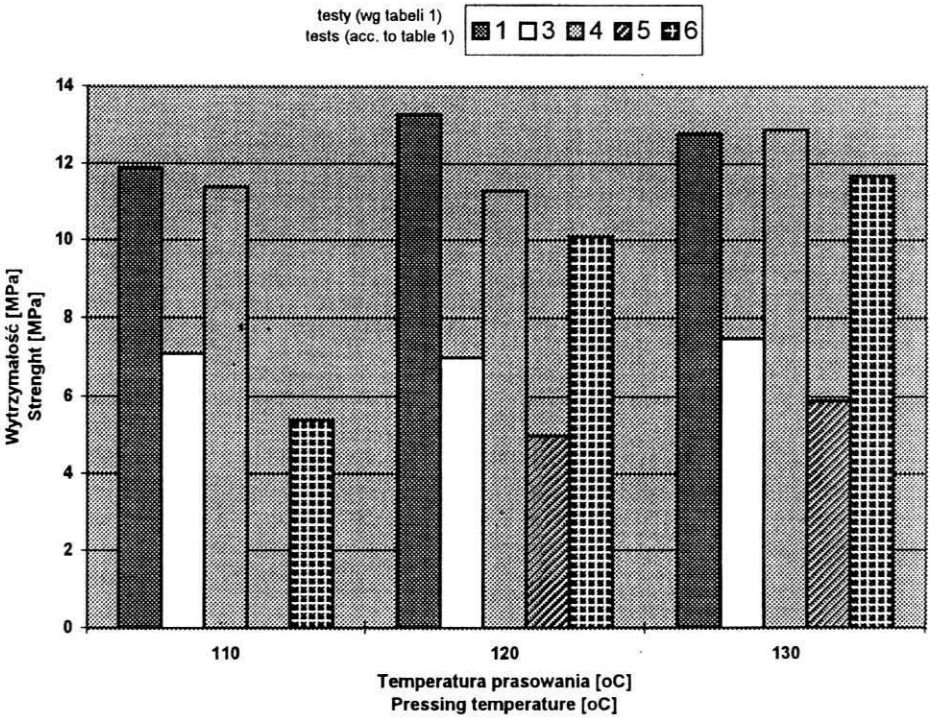
Badania jakie przeprowadzili Kim, Boyd i Strickland (1994) przez obserwację widm rezonansu magnetycznego modyfikowanej furfuralem żywicy fenolowo-formaldehydowej, pozwoliły na ustalenie możliwych wiązań chemicznych. Pierwsze możliwe wiązanie występuje między dwoma pierścieniami fenolu i pierścieniem furfuralu. Połączeniem jest wiązanie metynowe (-HC=). Możliwe jest również wiązanie hydroksymetynowe pierścienia fenolowego i furanowego.

Dla kleju przemysłowego minimalna temperatura klejenia wynosi 130°C, dlatego wszelkie różnice i porównania jakościowe spoin mogą być dokonywane tylko na tym poziomie temperatury. Porównując wyniki wytrzymałości spoin (tab. 4, rys. 4) dla kleju przemysłowego (PF-K) oraz otrzymanego w warunkach laboratoryjnych bez modyfikacji furfuralem (PF) i z klejem zmodyfikowanym furfuralem (PFF) przy tej temperaturze, można stwierdzić, iż wszystkie spoiny charakteryzują się dobrą wytrzymałością i spełniają wymagania normy.

WNIOSKI

1. Modyfikowana furfuralem żywica fenolowo-formaldehydowa (PFF) wykazała korzystne właściwości fizykochemiczne i charakteryzowała się wyższą reaktywnością oraz zawartością suchej masy w stosunku do żywicy komercyjnej.

2. W badaniach spektroskopowych FTIR dowiedziono, że furfural jest aktywnym



Rys. 3. Wpływ temperatury prasowania na wytrzymałość spoin z kleju fenolowo-furfuralowo-formaldehydowego (PFF) po testach wg PN EN 204 (tabela 1)

Fig. 3. Influence of pressing temperature on glue line strength of phenol-furfural-formaldehyde glue (PFF) after tests according to PN EN 204 (table 1)

reagentem w procesie syntezy polikondensatów klejowych. Wbudowaniu się furfuralu do struktury żywicy towarzyszy pojawienie się dodatkowych między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

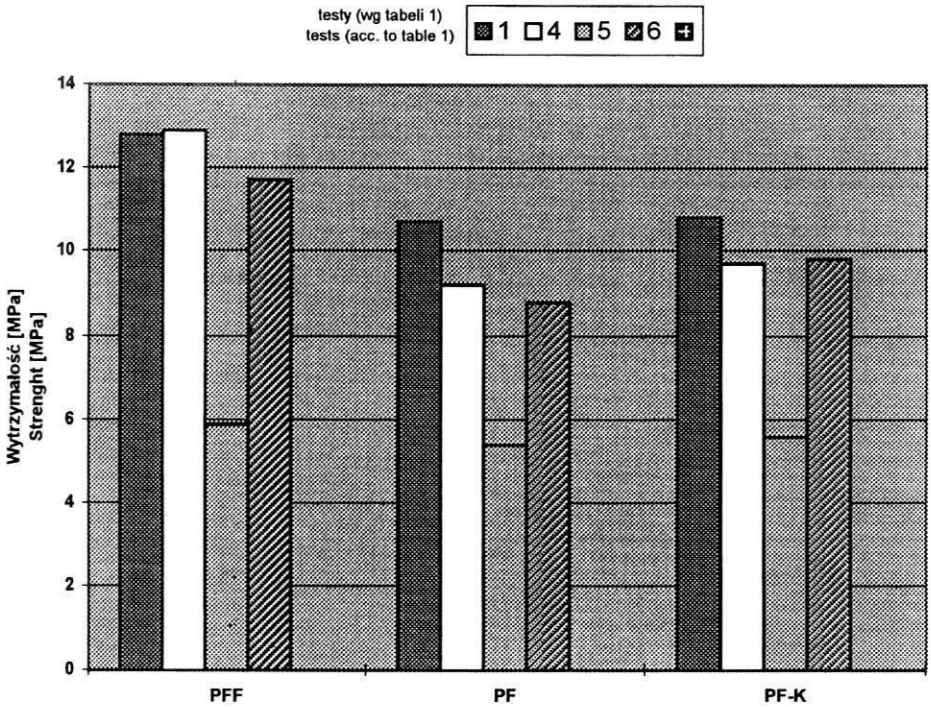
3. Klejenie próbek w temperaturze obniżonej do 120°C dało pozytywne wyniki wytrzymałościowe po wszystkich testach, przy czym wartości zbliżone do rezultatów otrzymanych przy prasowaniu w temperaturze 130°C i były zgodne z wymaganiami normy PN EN 204.

Praca wpłynęła do Redakcji w lipcu 1997

LITERATURA

Baxter G.F., Redfern D.V. (1958): Preparation of inter-condensation product of monohydric phenol-furfural resin and formaldehyde, and utylization there of in production of plywood. United States Patent 2, 861, 977.

Gos B., Lewandowski W. (1996): Wpływ dodatku ekstraktu z igliwia świerkowego na właściwości klejów fenolowo-formaldehydowych. Folia Forestalia Polonica, Ser. B-Drzewnictwo 27: 41-48.



Rys. 4. Kształtowanie się wytrzymałości spoin z klejów PFF, PF i PF-K (wg tabeli 2) przy temperaturze prasowania 130°C

Fig. 4. Glue line strength of PFF, PF and PF-K glue (acc. to table 2) at pressing temperature 130°C

Janowski A., Lewandowski W. (1982): Infrared spectroscopie investigations on lanthanide complexes with ligands, derivatives of thiphenylmethane dyes. Polish J. Chem. 56: 451-457.

Kim M. G., Boyd G., Strickland R. (1994): Adhesive properties of furfural-modified phenol-formaldehyde resins as oriented strandboard binders. Holzforschung 48 (3): 262-267.

Krach H., Gos B. (1973): Wykorzystanie furfuralu do wyrobu żywicy mocznikowo-furfuralowej stosowanej do klejenia drewna. Zeszyty Naukowe SGGW AR Warszawa 4: 37-54.

Olivares M., Aceituno H., Neiman G., Rivera E., Sellers T. (1995): Lignin-modified phenolic adhesives for bonding radiata pine plywood. For. Prod. J., 45 (1): 63-67.

Proszyk S., Pajdosz K. (1993): Badania nad wykorzystaniem alkilorezorcyn do ureaktywnienia termoutwardzalnych klejowych żywic fenolowych. Rocz. Akad. Rol. w Poznaniu. Ser. Chem. Technol. Drew. 242 (23): 75-83.

Zavarin E. (1984): Activation of wood surface and nonconventional bonding. The chemistry of solid wood. Ed. Roger Rowell. Ad. Chem. Ser. 207 Amer. Chem. Soc. Washington D.C.: 349-400.

Tabela 4
Table 4

Wyniki badań wytrzymałości i odporności spoin z klejowych żywic PFF, PF i PF-K przy temperaturze prasowania 130°C

Results of strength and resistance of glue lines of PFF, PF and PF-K adhesives (according to table 2) in 130°C pressing temperature

Testy (wg tabeli 1) Tests (acc. to table 1)	Rodzaj kleju (wg tabeli 2) Kind of glue (acc. to table 2)								
	PFF			PF			PF-K		
	Wytrzymałość spoin Strength of glue lines								
	$\overline{X}$	δ_{n-1}	v	$\overline{X}$	δ_{n-1}	v	$\overline{X}$	δ_{n-1}	v
	MPa		%	MPa		%	MPa		%
1	12,8	1,6	13	10,7	1,5	17	10,8	1,9	17
4	12,9	1,1	8	9,2	1,4	15	9,7	1,8	18
5	5,9	1,6	27	5,4	0,7	13	5,6	0,7	13
6	11,7	3,7	32	8,8	2,9	32	9,8	2,0	21

*/ $\overline{X}$ - średnia arytmetyczna
arithmetic mean
δ_{n-1} - odchylenie standardowe
standard deviation
v - współczynnik zmienności
coefficient of variation

INVESTIGATIONS OF PROPERTIES OF PHENOL-FORMALDEHYDE ADHESIVE RESIN MODIFIED BY FURFURAL

Summary

Phenol-formaldehyde resin, modified by furfural, displayed good physico-chemical properties and was characterized by increased reactivity and dry-solid contents as compared with commercial resin. Analysis of infrared spectra (FT-IR) showed that incorporation of furfural into resin structure is accompanied by appearance of additional intra- and intermolecular hydrogen bonds. Positive strength results were obtained when gluing at 120°C. The results were similar to those obtained when gluing at 130°C and were up to the standard as for as requirements of norm PN EN 204 are concerned.

Adresy autorów:
Prof. dr hab. Barbara Gos
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Katedra Fizykochemicznych Podstaw Technologii Drewna
Prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Katedra Chemii Ogólnej
02-528 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30 POLAND