

BADANIA HYDROFOBIZUJĄCEGO DZIAŁANIA FORMALDEHYDU
NA SOSNOWĄ MASĘ DEFIBRATOROWĄ

Włodzimierz Oniśko, Jerzy Pawlicki

Katedra Tworzyw Drzewnych i Ochrony Drewna
SGGW-AR w Warszawie

1. WSTĘP

Spośród wielu metod hydrofobizacji drewna, jedną z najbardziej interesujących jest metoda działania nań gazowym formaldehydem w celu zablokowania wolnych grup wodorotlenowych i wytworzenia dodatkowych wiązań między składnikami tkanki drzewnej.

Badania na ten temat prowadzone były już w latach pięćdziesiątych przez Arakiego, Gato i Kaditę [1], Sadoha [8] i Stamma [10]. W latach 1967-1971 Burmester opublikował serię prac dotyczących wpływu formaldehydu na poprawę stabilności wymiarowej drewna i na zmniejszenie sorpcji pary wodnej [3, 4]. Jako katalizatorów używał on kwasów nieorganicznych. Uaktywniał również drewno za pomocą promieniowania gamma oraz przez parowanie w wysokiej temperaturze. Próbki drewna iglastego po przyłączeniu zaledwie 1,0-1,3% formaldehydu wykazały średnio ponad 20-procentową poprawę stabilności wymiarowej i znaczne zmniejszenie sorpcji pary wodnej w porównaniu z próbkami nieobrabianymi.

Uzyskane efekty Burmester objaśniał przede wszystkim wiązaniem formaldehydu w amorficznych obszarach celulozy i przekształceniem tych obszarów w quasi-krystaliczne.

Badania Boriska i Polčina [2], a także Sastry'ego [9] wykazały, że formaldehyd reaguje także z ligniną i to zarówno w środowisku kwaśnym [2], jak i zasadowym [9]. Praca Boriska i Polčina dotyczyła ligniny w postaci kwasów lignosulfonowych i ich soli. Także Kalish [5] wykazał, że formaldehyd reaguje z ligniną i innymi związkami o charakterze fenolowym zawartymi w drewnie blokując ich aktywne centra i nie dopuszczając do ich kondensacji w warunkach pro-

cesu roztwarzania siarczynowego. Zjawisko to zostało potwierdzone w pracach Wandelta i Surewicza [11] oraz Mroza, Palenika i Surewicza [7].

2. CEL, ZAKRES I METODYKA PRACY

Celem niniejszego opracowania było przeprowadzenie wstępnych badań nad warunkami i efektami modyfikacji za pomocą formaldehydu defibratorowej masy włóknistej.

W pierwszej części zbadano wpływ ilości dodawanego formaldehydu (5, 10, 15, 20% w stosunku do masy włókien) i rodzaju katalizatora (40-, 4- i 0,1-procentowy roztwór kwasu octowego o pH równym odpowiednio 2, 3 i 4, 2,5-procentowy roztwór amoniaku o pH = 9 i woda destylowana) na stopień wiązania formaldehydu przez sosnową masę włóknistą pobraną bezpośrednio za defibratorem RT-12 (tzw. masa nie bielona) i przez masę włóknistą, z której usunięto ok. 50% ligniny za pomocą chlorynu sodowego w obecności kwasu octowego (tzw. masa bielona). Źródłem formaldehydu był stały paraformaldehyd, który w wysokich temperaturach ulega rozkładowi termicznemu do swego monomeru.

Próbki o masie około 2 g, po 5 w każdym wariancie umieszczano razem z paraformaldehydem w naczynkach wagowych, zalewano je 7 cm³ katalizatora i po zamknięciu umieszczano w komorze cieplnej w temperaturze 200°C na okres 2 h. W tym czasie następowała reakcja rozkładu paraformaldehydu i wiązanie się formaldehydu z masą oraz odparowanie wody i katalizatora. Następnie, celem doprowadzenia reakcji do końca i usunięcia resztek wolnego formaldehydu umieszczono otwarte naczynka w suszarce z obiegiem powietrza w temp. 160°C na 5 h. Po zakończeniu doświadczenia próbki schładzano w ekcykatorze, ważono i obliczano procentowy przyrost masy włókien obrabianych formaldehydem w stosunku do włókien poddawanych takiej samej obróbce termicznej, ale bez paraformaldehydu.

Otrzymane w tej części badań wyniki przedstawiono w tabelach 1 i 2.

W drugiej części badań określono właściwości sorpcyjne włóknistych mas (nie bielonej i bielonej) charakteryzujących się maksymalnym związaniem formaldehydu oraz mas kontrolnych.

T a b e l a 1

Procentowa ilość związanego formaldehydu w zależności od dodatku paraformaldehydu i rodzaju katalizatora dla nie bielonej masy włóknistej o zawartości ligniny 31,2%

Dodatek paraformaldehydu %	Katalizatory				
	kw. octowy pH=2	kw. octowy pH=3	kw. octowy pH=4	woda destylowana	amoniak pH=9
5	0,53	0,55	0,60	0,41	2,80
10	1,05	1,22	1,22	0,63	3,52
15	1,00	1,18	1,22	0,66	3,61
20	1,10	1,21	1,23	0,65	3,53

T a b e l a 2

Procentowa ilość związanego formaldehydu w zależności od dodatku paraformaldehydu i rodzaju katalizatora dla bielonej masy włóknistej o zawartości ligniny 16,8%

Dodatek paraformaldehydu %	Katalizatory				
	kw. octowy pH=2	kw. octowy pH=3	kw. octowy pH=4	woda destylowana	amoniak pH=9
5	0,58	0,52	0,51	0,38	1,85
10	0,98	1,05	1,21	0,63	2,53
15	1,02	1,10	1,21	0,65	2,51
20	1,15	1,10	1,22	0,63	2,53

Wysuszone do stanu zupełnie suchego próbki o masie około 5 g umieszczano w otwartych, płaskich naczyniach szklanych i klimatyzowano w powietrzu o wilgotności względnej $\varphi = 35\%$ przez 3 dni. Próbki ważono i następnie przeprowadzano analogiczne operacje stosując rosnące wilgotności powietrza: 44, 76, 79, 84, 88 i 95%. Na podstawie mas próbek obliczono ich wilgotności bezwzględne w kolejnych klimatach i sporządzono wykres zależności wilgotności równoważnej próbek od wilgotności względnej powietrza.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Rozpatrując wyniki zawarte w tabeli 1 i 2 widać wyraźnie, że przy 10-procentowym dodatku paraformaldehydu z masą włóknistą wiąże się dwukrotnie więcej formaldehydu niż przy dodatku 5-procentowym. Zwiększenie ilości paraformaldehydu w masie do 15 i 20% powoduje bardzo nieznaczny przyrost ilości wiążanego formaldehydu, bądź nie wywołuje żadnych zmian. Można stąd wysnuć wniosek, że 10-procentowy dodatek paraformaldehydu zapewnia przereagowanie wszystkich grup funkcyjnych zdolnych do wiązania formaldehydu w warunkach, w jakich prowadzono proces.

Przy rozpatrywaniu wpływu rodzaju katalizatora widać, że w przypadku kwasu octowego najwięcej formaldehydu wiąże się przy $\text{pH} = 4$. Nie jest to zgodne z wynikami otrzymanymi przez Arakiego i współpracowników, Sadoha i Burmestra [1, 3, 4, 8], którzy maksymalne przyłączanie formaldehydu obserwowali przy znacznie niższych wartościach pH . Należy przypuszczać, że niższe w naszym przypadku ilości formaldehydu wiążanego przez masę włóknistą przy $\text{pH} = 2$ i 3 mogą wynikać z daleko posuniętego rozkładu hydrolytycznego mas obrabianych termicznie. Przemawia za tym fakt, że zarówno próbki traktowane formaldehydem, jak i kontrolne nasycane roztworami kwasu octowego o $\text{pH} = 2$ i 3 wyraźnie ściemniały podczas obróbki termicznej, a na niektórych widać było nawet ślady zwęglenia. Mogło to być skutkiem rozkładu tkanki drzewnej powiązanego z reakcją odszczepiania produktów kondensacji formaldehydu. Wynika z tego, że podczas kondensacji formaldehydu z masą włóknistą w środowisku kwasu octowego optymalna wartość $\text{pH} = 4$.

Nie stwierdzono żadnych wyraźnych zależności między ilością wiążanego formaldehydu a zawartością ligniny w masie włóknistej,

co upoważnia do wniosku, że w środowisku kwaśnym reagent ten wiąże się głównie z węglowodanami zawartymi w drewnie.

Inaczej przedstawia się wiązanie formaldehydu w środowisku zasadowym. Występuje tu wyraźna różnica pomiędzy masą nie bieloną i bieloną. W obecności amoniaku, przy $\text{pH} = 9$, masa nie bielona o zawartości ligniny 31,2% przyłączyła 3,52% formaldehydu, a masa bielona o zawartości ligniny zmniejszonej do 16,8% - tylko 2,53%. Obydwie te wartości są znacznie wyższe od uzyskanych w czasie reakcji w środowisku kwaśnym. Stwierdzenie to jest zgodne ze znanym powszechnie w technologii tworzyw sztucznych zjawiskiem katalizowania przez amoniak reakcji kondensacji formaldehydu z fenolami. Zgadza się ono również z omówionymi już wyżej wynikami Boriska i Polčina [2].

Przy zmniejszaniu zawartości ligniny w masie z 31,2 do 16,8, a więc o ok. 50%, ilość związanego formaldehydu zmniejszyła się z 3,52% do 2,53%, czyli o ok. 29%. Brak proporcjonalności świadczy o tym, że i w tych warunkach formaldehyd reaguje z węglowodanami.

Na podstawie wyników powyższych badań wytypowano do określenia właściwości sorpcyjnych następujące masy zawierające największą ilość związanego formaldehydu:

Masa nr 1 - nie bielona, dodatek paraformaldehydu 10%, katalizator - kwas octowy, $\text{pH} = 4$, ilość związanego formaldehydu 1,22%.

Masa nr 2 - bielona, z dodatkami j.w., ilość związanego formaldehydu 1,21%.

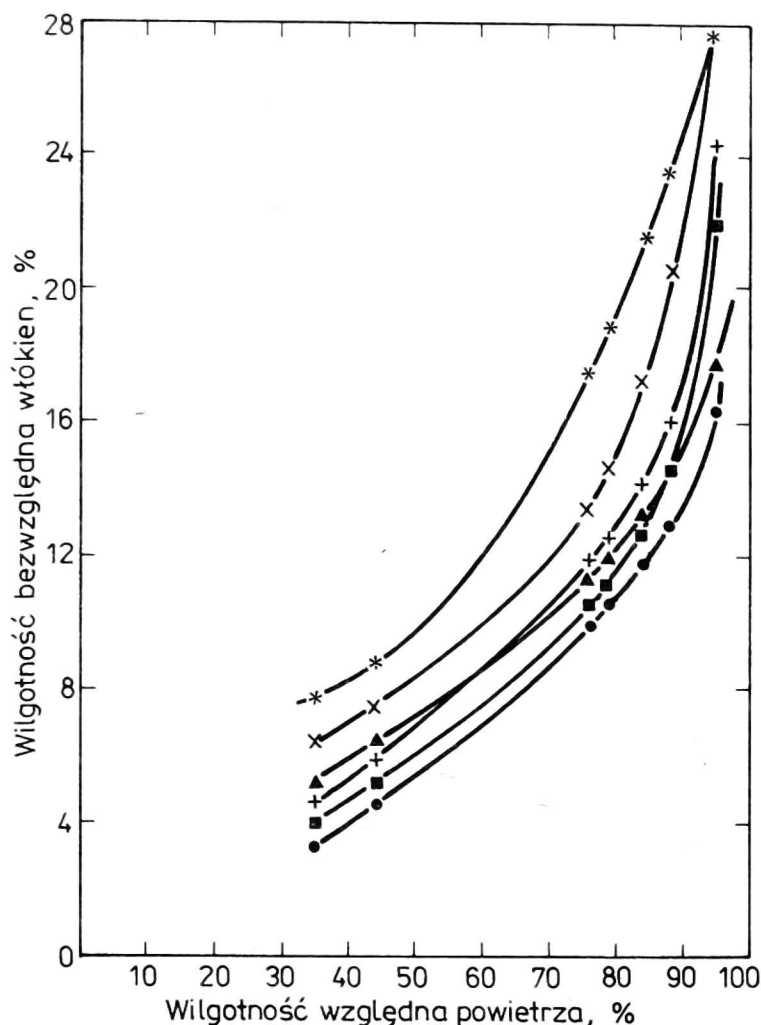
Masa nr 3 - nie bielona, dodatek paraformaldehydu 10%, katalizator - amoniak, $\text{pH} = 9$, ilość związanego formaldehydu 3,52%.

Masa nr 4 - bielona, z dodatkami jak masa 3, ilość związanego formaldehydu 2,53%.

Masa nr 5 - nie bielona, bez dodatku reagentów.

Masa nr 6 - bielona, bez dodatku reagentów.

Jak wynika z rysunku 1 najniższą wilgotność równowazną w całym zakresie pomiaru osiągała masa 1, tzn. nie bielona z katalizatorem kwaśnym. Przebieg jej nawilżania w powietrzu przedstawia krzywa 1. Krzywa 2 obrazuje nawilżanie masy nie bielonej, obrabianej formaldehydem w środowisku alkalicznym. Jej przebieg wskazuje na to, że mimo większego niż w poprzedniej masie stopnia przerea-



Rys. 1. Wykres zależności $W = f(\varphi)$ dla wybranych mas włóknistych (numeracja dotyczy rodzaju masy określonej w tekście)

gowania drewna z formaldehydem, chłonie ona więcej pary wodnej. Zaznaczył się tu prawdopodobnie niekorzystny wpływ samego amoniaku [6], widoczny w zakresie kondensacji kapilarnej, tzn. powyżej 90% wilgotności powietrza.

Przebieg krzywych sorpcji nr 3 i 4 dla masy bielonej, traktowanej zarówno katalizatorem kwaśnym, jak i zasadowym wykazuje, że usunięcie z tej masy części ligniny zwiększyło znacznie jej higroskopijność mimo podobnego, jak w przypadku masy nie bielonej, wiązania formaldehydu. Należy tu zwrócić uwagę na bardzo "stromy" przebieg krzywej sorpcji dla masy obrabianej formaldehydem w obecności amoniaku w zakresie kondensacji kapilarnej, podobnie jak w przypadku masy nr 2. Najwyższą wilgotność równowazną osiągnęły obydwie masy kontrolne, tzn. nie bielona i bielona nie poddane działaniu reagentów. Krzywa sorpcji charakteryzująca masę bieloną (krzywa 6) przebiega najwyżej. Ogólnie biorąc, większa higroskopijność mas bielonych w porównaniu z analogicznie obrabianymi masami nie

bielonymi wynika zarówno z faktu, że lignina stanowi bardziej hydrofobowy składnik drewna, jak i z naruszenia mikrokapilarnej struktury drewna podczas jego częściowej delignifikacji.

Porównując masy obrabiane formaldehydem z masami nie obrabianymi przy wilgotności względnej powietrza równej 65%, należy stwierdzić, że uzyskane ilości przyłączonego formaldehydu mogą powodować nawet 30-procentowe obniżenie higroskopijności masy włóknistej. Może to mieć istotne znaczenie przy produkcji płyt pilśniowych zarówno metodą mokrą, jak i suchą.

Badania niniejsze stanowią fragment prac prowadzonych w Katedrze Tworzyw Drzewnych i Ochrony Drewna SGGW-AR w Warszawie nad nową metodą hydrofobizacji płyt pilśniowych.

6. WNIOSKI

1. Stwierdzono, że defibratorowa masa włóknista może reagować z formaldehydem zarówno w środowisku kwaśnym, jak i w alkalicznym.

2. Najwłaściwszym katalizatorem reakcji przyłączania formaldehydu spośród używanych w niniejszym opracowaniu okazał się roztwór kwasu octowego o stężeniu ok. 0,1% i pH = 4.

3. Po przyłączeniu zaledwie 1,22% formaldehydu w obecności kwasu octowego osiągnięto 30-procentowy spadek wilgotności równoważnej masy włóknistej przy wilgotności względnej powietrza równej 65%.

4. Użycie amoniaku jako katalizatora reakcji powoduje w porównaniu z kwasem octowym zwiększenie higroskopijności masy pomimo wysokiego wiązania formaldehydu. Powodem jest prawdopodobnie negatywny wpływ samego amoniaku na masę włóknistą.

LITERATURA

1. Araki M., Goto T., Goto R., Kadita S.: Studies on the dimensional stabilization of woods. Wood Research Bulletin, Wood Research Institute Kyoto University 20, 1, 1958, s. 1-36.
2. Borisek R., Polčin J.: Kondensacja formaldehydu z ługiem posiarczynowym. Chemické Zvesti 5, 1951, ss. 322.
3. Burmester A.: Versuche zur Behandlung von Holz mit monomeren Formaldehyd - Gas unter Verwendung von Gamma - Strahlen. Holzforschung 21, 1, 1967, s. 13-20.

4. Burmester A.: Zur Vergütung von Holz mit Formaldehyd. Holz als Roh- und Werkstoff 29, 2, 3, 5, 1971 s. 51-56, 97-102, 184-188.
5. Kalish J. H.: Alkali-formaldehyde pretreatment of coniferous woods in sulphite pulping. Pulp and Paper Mag. of Canada 21, 18, 1969, s. 55-68.
6. Matejak M., Oniśko W.: Badania własności sorpcyjnych drewna poddanego działaniu wodnego roztworu amoniaku. Zesz. Nauk. SGGW, Technologia Drewna, z. 3, 1971, 2. 143-166.
7. Mróz W., Palenik J., Surewicz W.: Właściwości mas celulozowych otrzymanych metodą AFS - na tle mas celulozowych siarczynowych. Prz. Pap., 4, 1979, s. 117-120.
8. Sadoh T.: Studies on dimensional stabilization on wood. Japan Wood Research Soc., 6, 1960, s. 242-246.
9. Sastry G. P.: The reaction of formaldehyde with spruce lignins. Holzforschung 23, 1, 1969, s. 15-17.
10. Stamm A. J.: Dimensional stabilization of wood by thermal reactions and formaldehyde cross - linking. Tappi 42, 1, 1959, s. 39-44.
11. Wandelt P., Surewicz W.: Proces AFS - efektywna metoda wytwarzania mas celulozowych. Prz. Pap., 1, 1973, s. 5-11.

В. Онисько, Е. Павлицки

ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОФОБИЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
НА СОСНОВУЮ ДЕФИБРАТОРНУЮ МАССУ

Р е з ю м е

Целью исследований было определение влияния количества примененного формальдегида и вида и конструкции катализатора на степень связания формальдегида бланшированной и небланшированной дефибраторной волокнистой массой. Модификация формальдегидом проводилась в температуре 200^oC в течение 2 часов, при использовании в качестве источника формальдегида твердого параформальдегида. Проведенные исследования степени связания формальдегина и гигроскопности волокнистой массы позволили формулировать следующие заключения: 1) Модификация происходит как в кислой так и щелочной среде, однако она самая благоприятная при pH 4. 2) После адсорбции в таких условиях 1,22% формальдегина было достигнуто 30%-ное снижение равновесной влажности при относительной влажности воздуха 65%.

W. Oniśko, J. Pawlicki

INVESTIGATIONS ON HYDROPHOBIZING EFFECT OF
FORMALDEHYDE ON DEFIBRATOUS PINE WOOD MASS

S u m m a r y

The aim of the investigations was to determine the effect of amount of the applied formaldehyde, kind and concentration of catalyzer, on the degree of binding formaldehyde by blanched and non-blanched defibratous fibrous mass. Modification with formaldehyde was performed at the temperature of 200°C for 2 hours, the formaldehyde source being the solid paraformaldehyde. The investigations on the degree of binding formaldehyde and the hygroscopicity of fibrous mass allowed to draw the following conclusions: 1) Modification runs both in acid and alkaline medium, being most favourable at pH 4. 2) After adsorption under such conditions of 1,22% of formaldehyde, the 33%-ual equilibrated humidity decrease at the relative air humidity of 65% has been attained.