

ŻYWICE ALKILOREZORCYNOWE DO TERMOCHEMICZNEJ MODYFIKACJI DREWNA

K. R. Kijster, T. K. Kaps, P. G. Kristjanson, J. A. Tanner

Politechnika Tallińska, ZSRR

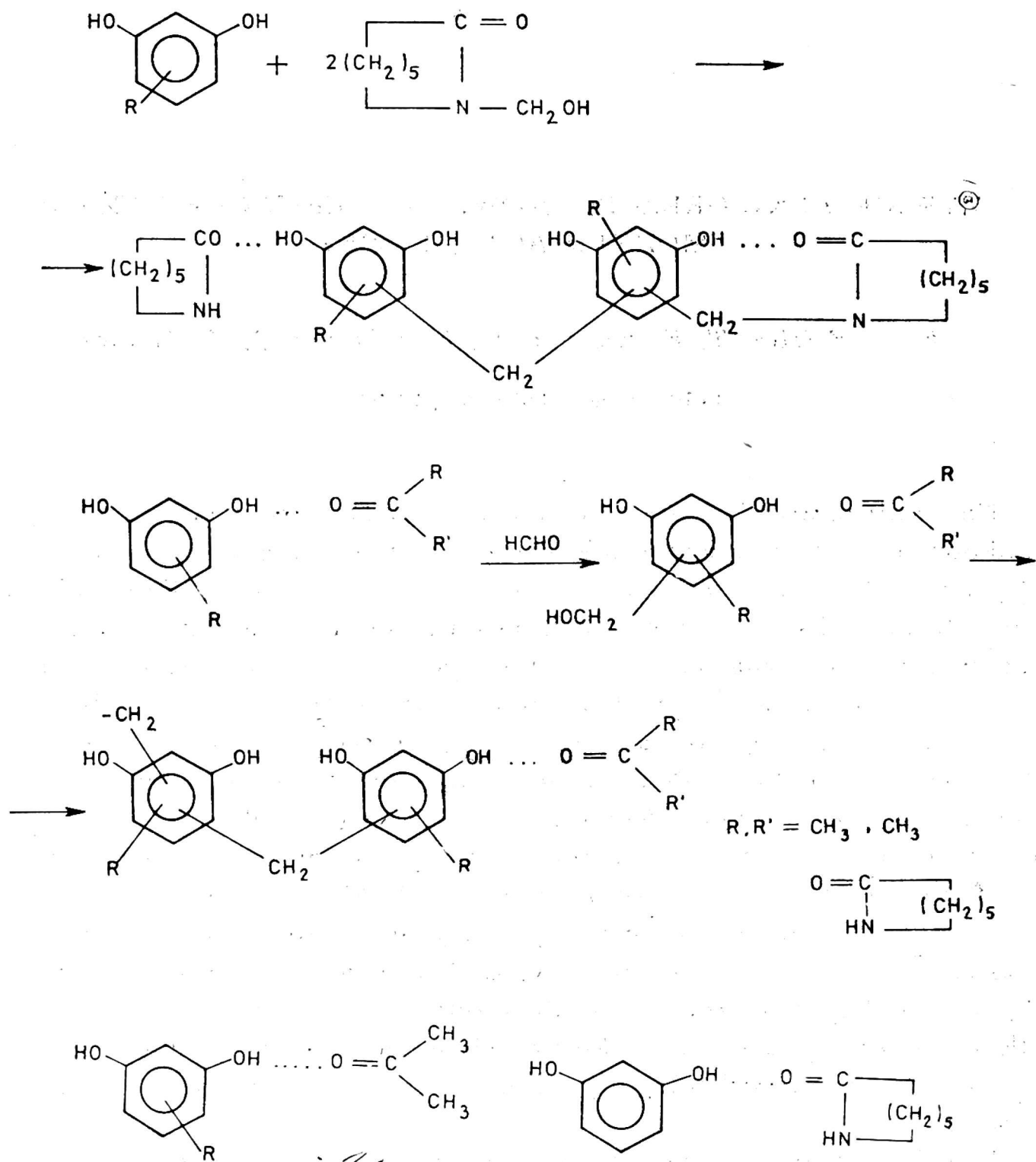
Na Politechnice Tallińskiej działa pracownia, której badania są ukierunkowane na otrzymywanie alkilorezorcynowo-formaldehdowych żywic klejowych. Opracowano serię takich żywic pod nazwą DFK (dwufenol + formaldehyd + czynnik kompleksujący) do klejenia materiałów budowlanych, drewna, tworzyw sztucznych, a także do termochemicznej modyfikacji drewna [1]. Podstawowy składnik tych żywic — dwufenole — otrzymuje się podczas termicznej obróbki palnych łupków występujących w Estonii. Podstawową grupę dwufenoli stanowią alkilorezorcyny reprezentowane głównie przez 5-metylo, 5-etylo, 2,5-dwumetylo-, 4,5-dwuetylorezorcyny. Wymienione cztery składniki stanowią 50-55% dwufenoli, w tym 5-metylorezorcyna — 25-30%. Alkilorezorcyny pod wieloma względami są podobne do samej rezorcyny. Należy je uznać za przyszłościowy surowiec chemiczny, zdolny w wielu przypadkach do zastąpienia deficytowej rezorcyny. Ze względu na znaczną reaktywność alkilorezorcyny, synteza żywic klejowych wymaga nowej technologii, różnej od istniejącej technologii produkcji żywic rezorcynowo-formaldehdowych.

W celu obniżenia i wyrównania reaktywności poszczególnych alkilorezorcyn w mieszaninie zastosowano przy otrzymywaniu żywic typu DFK czynniki kompleksujące tj. związki tworzące z dwufenolami kompleksy cząsteczkowe za pomocą wiązań wodorowych.

Żywice DFK pierwszego rodzaju otrzymuje się w reakcji dwufenoli z formaldehydem w obecności czynnika kompleksującego.

Opracowano także klejowe żywice DFK drugiego rodzaju, w syntezie których wykorzystuje się rozmaite związki hydroksymetylowe, które w reakcji z alkilorezorcynami oprócz zdolności do kondensacji wykazują także właściwości kompleksotwórcze.

Przedstawicielami tego rodzaju żywic są mieszaniny nasycające DFK-12 i DFK-16 [3-6], przeznaczone do termochemicznej modyfikacji drewna.



Wychodząc z założenia, że stopień dyfuzji mieszaniny nasycającej ścianki komórkowe drewna jest tym wyższy, im niższa jest jej masa cząsteczkowa, wybrano następujący skład żywicy: monomeryczne alkilorezorcyny i dwumetylomocznik rozpuszczone w mieszaninie etanol - woda.

Z technologicznego punktu widzenia wszystkie rozpuszczalniki organiczne, w tym także etanol, stwarzają niebezpieczeństwo pożaru i wybuchu. Z tego względu opracowano nową mieszaninę nasycającą DFK-16, która nie zawiera rozpuszczalników organicznych. Należy także podkreślić, że mieszanina nasycająca DFK-16 jest bardziej ekonomiczna niż mie-

szanina DFK-12, aczkolwiek termiczne utwardzanie w drewnie trwa nieco dłużej.

Przy opracowywaniu technologicznego procesu termochemicznej modyfikacji drewna stosowano deski brzozone o wymiarach $2,5 \times 8,0 \times 200$ cm. Proces przeprowadzono w autoklawie przy maksymalnym ciśnieniu 0,4 MPa w następujący sposób:

- wytworzenie podciśnienia (maks. 349 Pa) w ciągu 1 godziny;
- zasysanie mieszaniny nasycającej o temp. 30-40°C;
- nasycanie drewna pod ciśnieniem maks. 0,4 MPa w ciągu 2 godzin;
- suszenie nasyconego drewna w temp. maks. 50°C w strumieniu ciepłego powietrza albo pod próżnią;
- utwardzanie żywicy w drewnie w temp. 80-120°C w komorze termicznej albo z równoczesnym prasowaniem pod ciśnieniem 1 MPa (czas ~ 2 min/mm grubości).

Utwardzanie można połączyć z klejeniem desek nasyconych z nie nasyconymi, a także nasyconych desek ze sobą. Ilość żywicy wprowadzonej do drewna wynosi 20-30% (suchej substancji) masy drewna.

Tabela 1

Zawartość głównych składników w całej frakcji fenolowej rozpuszczalnych w wodzie i w technicznych frakcjach alkilorezorcynowych [2]

| Nazwa składnika | Zawartość składników | | |
|---------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
| | w całej frakcji fenolowej | we frakcji 270—290°C | we frakcji 270—320°C |
| Rezorcyna | 1,9 | 4,9 | 3,8 |
| 5-metylorezorcyna | 27,4 | 52,7 | 45,5 |
| 5-etylorezorcyna | 10,9 | 6,1 | 8,1 |
| 5-propylorezorcyna | 1,7 | 0,2 | — |
| 2-metylorezorcyna | 3,1 | 5,6 | 6,4 |
| 2,5-dwumetylorezorcyna | 8,1 | 13,8 | 14,0 |
| 4,5-dwumetylorezorcyna | 7,8 | 5,6 | 8,4 |
| 2-metylo-5-etylorezorcyna | 1,6 | 2,7 | 3,6 |
| 2,4,5-trójmetylorezorcyna | 1,5 | 2,5 | 3,0 |
| Fenole jednowodorotlenowe | 11,4 | 0,3 | 0,4 |
| Wyższe alkilorezorcyny | 24,6 | 5,5 | 6,3 |

Dzięki nasycaniu zwiększa się odporność na ścieranie, wytrzymałość na zginanie i rozłupanie oraz odporność na działanie kwasów (tab. 2-4). Zmniejsza się także nasiąkliwość i pęcznienie. Drewno modyfikowane żywicami DFK albo innymi monomerami można kleić z dobrym skutkiem klejem DFK — IAM.

Modyfikowane drewno brzożowe jest stosowane w produkcji nart w Estonii w Zakładach „Wijsnurk”. Przeprowadza się tam cały proces technologiczny od syntezy mieszaniny nasycającej do gotowych nart. Licencję na technologię produkcji żywic i klejów typu DFK sprzedano japońskiej firmie Nagoya Oil Chemical Ltd. Przemysłową produkcję tych żywic rozpoczęto w Japonii w 1978 r.

Tabela 2

Względna odporność na ścieranie drewna spęczniałego po 1 dobie

| Drewno | Względne ścieranie |
|-----------------|--------------------|
| Hikora | 1,00 |
| Grab | 0,93 |
| Brzoza | 1,23 |
| Brzoza + DFK-12 | 0,76 |
| Brzoza + DFK-16 | 0,34 |

Tabela 3

Mechaniczne właściwości modyfikowanego drewna brzożowego

| Badana właściwość | Kierunek | Drewno naturalne | Drewno + DFK-12 utwardzane | | Drewno + DFK-16 utwardzane pod ciśnieniem, MPa |
|--|-------------|------------------|----------------------------|---------------------|--|
| | | | w termicznej komorze | pod ciśnieniem, MPa | |
| Wytrzymałość na rozłupanie wzdłuż włókien, MPa | styczny | 8,7 | 9,7 | 12,9 | 13,9 |
| | | 8,2—9,7 | 9,2—10,3 | 11,9—13,6 | 12,9—14,8 |
| | promieniowy | 11,3 | 12,7 | 16,7 | 20,2 |
| | | 10,9—11,4 | 12,4—12,8 | 15,2—17,6 | 17,3—23,6 |
| Wytrzymałość na zginanie statyczne, MPa | — | 125,4 | 154,0 | 136,0 | 209,0 |
| | | 110,2—156,0 | 137,2—167,3 | 123,2—147,0 | 180,0—226,0 |
| Nasiąkliwość po 12 dobach Pęcznienie, % | — | 87 | 31 | 49 | 58 |
| | | 62—114 | 29—34 | 33—61 | 35—69 |
| | promieniowy | 8,7 | 1,8 | 1,7 | 3,8* |
| | styczny | 14,3 | 4,4 | 3,7 | 7,4* |

* Utwardzono w komorze termicznej.

Tabela 4

Właściwości modyfikowanego drewna sosnowego (kostka brukowa)

| Badana właściwość | Drewno naturalne | Drewno + DFK-12 | |
|---|-------------------|--|------------------------|
| | | nasycanie w otwartym zbiorniku przez 5 dób | nasycanie w autoklawie |
| Zawartość utwardzonej żywicy w drewnie, % | — | 4,3 2,4—6,3 | 7,4 5,1—12,4 |
| Wytrzymałość na ściskanie wzdłuż włókien, MPa | | | |
| próbki wyjściowe | 48,3 38,9—54,3 | 66,3 53,8—74,9 | 63,1 55,9—69,2 |
| próbki moczone w wodzie przez 10 dób | 47,6 43,3—60,3 | 44,8 35,7—59,8 | 60,8 49,4—72,6 |
| próbki po cyklu „kwas siarkowy-woda”* | 8,7** 6,5—11,2 | 23,0 16,7—28,1 | 30,2 21,5—41,4 |

* Moczenie w kwasie siarkowym przez 10 dób, gotowanie w wodzie przez 5 godzin, suszenie w temp. 110°C przez 8 godzin, gotowanie w 10% kwasie siarkowym przez 5 godz., gotowanie w wodzie przez 3 godz., suszenie w temp. 110°C przez 8 godz.

** Drewno zwęgliło się.

Tabela 5

Graniczna wytrzymałość na ścinanie klejonego drewna modyfikowanego. Klej DFK — IAM

| Materiał klejony | Wytrzymałość graniczna na ścinanie, MPa | |
|---------------------------------------|---|--|
| | 7 dni po sklejeniu (20°C) | po gotowaniu w wodzie (6 godz.) i wysuszeniu |
| Drewno brzozone | 7,0 5,9—9,0 | 7,8 5,6—12,2 |
| Drewno brzozone + DFK-12 | 9,3 6,2—14,3 | 11,3 7,0—15,7 |
| Drewno brzozone + amoniak | 13,8 13,2—14,9 | 9,9 8,6—11,2 |
| Drewno brzozone + żywica poliakrylowa | 12,4 11,5—13,6 | 14,0 13,0—15,1 |

LITERATURA

1. Kijsler K. R., Kristjanson P. G., Starkopf J. A.: Properties and Application of DFK — Adhesives. Polymer Applications 9, 1978, 17-22.
2. Nurkse Ch. Ch., Riadsen A. J., Soo K. N., Spiriakowa E. N.: Nowyje napravlenija pierierabotki i ispczowanija rastworimych w wodie slancewycch fenołow, Pierierabotka Slancewycch smoł i fenołow. Tr. NII Slancew, 21, 1976, 51-66.
3. US Pat., 3, 832251, 1974.
4. Aarna A. J., Tanner J. A., Kijsler K. R., Kristjanson P. G., Rokk J. Ch.: Propitocznaja smies dla driewiesiny na osnovie alkilriezorcina i N,N'-dimietilolmoczewiny. Resp. Naucz. Konf. „Fenołformaldegidnyje smoły i osnovannyje na nich klei”, Tallin 1974, 58-60.
5. Altosaar Ch. J., Wabaoja J. F.: Termochimiczeskaja modifikacija driewiesiny alkilriezorcinowymi monomierami. Resp. Naucz. Konf. „Fenołformaldegidnyje smoły i osnovannyje na nich klei”, Tallin 1977, 54-56.
6. Erdman M. E., Sołomacha A. I., Kaps T. K., Kristjanson P. G.: Modifikacija driewiesiny alkilriezorcinowymi smołami. Resp. Naucz.-Tech. Konf., Homel 1978, 82-84.

К. Р. Кийслер, Т. К. Капс, П. Г. Кристьянсон, И. А. Таннер

АЛКИЛОРЕЗОРЦИНОВЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Резюме

В Таллинском политехническом институте была разработана серия смол под названием ДФК, предназначенных для склеивания минеральных строительных материалов, древесины и пластмасс, а также для термохимической модификации древесины. Основным составным компонентом смол являются дифеноли.

При разработке технологического процесса модификации древесины использовали березовые доски. В этом процессе стабилизацию смолы в древесине сочетали с клеением ненасыщенных досок с насыщенными, а также насыщенных досок друг с другом.

Благодаря насыщению древесина характеризовалась повышенной устойчивостью истиранию, изгибу и расколу, с сниженным водопоглощением и набуханием.

Модифицированная древесина используется в Эстонии в производстве лыж в заводе „Вийснурк”.

K. R. Kijster, T. K. Kaps, P. G. Kristjanson, J. A. Tanner

ALKILO-RESORCINE RESINS FOR THERMOCHEMICAL
MODIFICATION OF WOOD

S u m m a r y

A series of resins denoted DFK, designated for glueing mineral building materials, wood, plastics and for thermochemical modification of wood, has been worked out in the Tallin Technical University. A basic component of resins are diphenols.

In the development of the technologic process of thermochemical modification of wood birch boards were used. In this process the stabilization of resin in wood was connected with the glueing of non-saturated and saturated boards as well as of saturated boards with one another.

The wood assumed owing to saturation a higher resistance to friction, bending and splitting, at simultaneous reduction of water sorption and swelling.

The modified wood is used in Estonia for ski production in the „Wijsnurk” factory.