

Energija aktivacije pri očvršćivanju furfuralnog alkohalnog veziva u prisustvu drva

Dr Jovan Miljković, dipl. ing.
Šumarski fakultet Beograd

Prethodno priopćenje

Prispjelo: 16. siječnja 1984.
Prihvaćeno: 1. ožujka 1984.

UDK 630*824

Sažetak

Reakcije očvršćavanja adheziva mogu se ispitivati metodama diferencijalne termalne analize.

Furfuralni alkoholno vezivo miješalo se s česticama raznih vrsta topole i reakcije očvršćavanja veziva bez drvnih punilaca i s drvenim puniocima ispitivane su primjenom diferencijalne skenirane kalorimetrije (DSC).

Energija aktivacije reakcija izračunala se iz podataka na bazi ovisnosti temperature maksimuma o brzini zagrijavanja. Uspoređivanjem vrijednosti energije aktivacije dobiva se informacija o utjecaju drva i njegovih kemijskih osobina, naročito pH vrijednosti, na kiselo kataliziranu reakciju očvršćavanja.

ACTIVATION ENERGY OF CURING OF FURFURAL ALCOHOL RESIN IN THE PRESENCE OF WOOD

Abstract

The curing reaction of adhesives can be examined by methods of Differential Thermal Analysis. Furfural alcohol resin was mixed with particules of various popular species, and the curing reactions of unfilled and filled resins were examined by Differential Scanning Calorimetry.

The activation energies of reactions were calculated from the data on the rate heating. By comparing the values of activation energies, information was obtained on the influence of wood and its chemical properties, particularly pH value on the acid catalysed curing.

Od brojnih kompleksnih faktora, koji kontrolišu adhezivna svojstva termoreaktivnih polimernih veziva u prisustvu drva, hemijska reaktivnost jedna je od najvažnijih. Do uvođenja diferencijalne termalne analize (DTA), određivanje brzine i stepena očvršćavanja vršeno je uglavnom indirektnim metodama. DTA se pokazala pogodnom za ispitivanje reakcionih parametara, a posebno energije aktivacije. [1] U tom smislu obavljena su merenja energije aktivacije pri očvršćavanju urea-formaldehidnog i fenol-formaldehidnog veziva bez drvnog punioca i u prisustvu 18 drvnih vrsta kao punilaca. [2, 3] Ovi radovi su nastavljeni proučavanjem svojstava polimernih veziva, u prisustvu pojedinih hemijskih konstituenata drva. [4]

Upoređenjem vrednosti za energiju aktivacije — E_a , dobijene su informacije o uticaju drva na reakcije očvršćavanja adheziva. Utvrđeno je da energija E_a , pri očvršćavanju veziva, može biti povećana ili smanjena u prisustvu pojedinih vrsta drva u odnosu na energiju aktivacije čvrstog veziva. Na bazi toga, doneti su zaključci o katalitičkom dejstvu pojedinih vrsta drva, na reakcije očvršćavanja primenjenih polimernih veziva.

Preporučeno je [3] intenzivnije izučavanje energije aktivacije tokom očvršćavanja što većeg broja kombinacija veziva i drva primenom diferencijalne skenirane kalorimetrije (DSC). Preporuka o korišćenju DSC za analizu očvršćavanja veziva u prisustvu drva zasnovana je na poznatim prednostima

ove kvantitativne metode u odnosu na DTA. Mala masa uzorka obezbeđuje minimalni gradijent temperature u njemu, dok mali toplotni kapacitet celog sistema omogućuje veće brzine zagrevanja uz dobru rezoluciju na termogramu. S tim u vezi, dobijaju se vrednosti Ea s visokom tačnošću. Oredivanjem temperatura na kojima dolazi do konstantnog stepena konverzije pri raznim brzinama zagrevanja, može se izračunati Ea, nezavisno od reda reakcije. Pogodno je pri tome odabrati temperaturu egzotermalnog maksimuma, kao najmarkantniju tačku termograma, na čije određivanje ne utiču eventualne devijacije bazne linije.

Problemi u adheziji drvnog materijala mogu nastati, jednim delom, zbog teškoća pri očvršćavanju veziva. Usled toga, ispitivanje uticaja drvnog tkiva na reakciju očvršćavanja veziva ima izraziti praktični značaj. Kad je Ea očvršćavanja smeše veziva i drvnih punioca veća od Ea samog veziva, to ukazuje na negativni katalitički uticaj hemijskih komponentni drvnog tkiva u odnosu na reakcije očvršćavanja samog veziva. Ako je Ea smeše manje, reakcija očvršćavanja je pospešena, tj. pozitivno katalizovana. U slučaju nepromenjene vrednosti Ea, reakcija očvršćavanja veziva ne zavisi od dodatog drvnog punioca.

Produbljena istraživanja, međutim, otežava činjenica da drvo predstavlja kompleksan organski prirodni materijal, s fizičkim i hemijskim svojstvima koja mogu delovati katalitički na polimerne sisteme, ali i na takve načine koji se ne ogledaju u promenama energije aktivacije. S druge strane, ispitivanje uticaja pojedinih izdvojenih drvnih komponenti, kao što su celuloza, lignin i dr., na reakcije očvršćavanja veziva, ne reprodukuju u celosti praktične uslove lepljenja drva.

Zbog toga utvrđivanje odnosa energije aktivacije pri očvršćavanju veziva i hemijskih osobina prisutnog drva doprinosi razumevanju složenih reakcija koje se pri tome odigravaju, ili bar jednog njihovog dela. U slučaju kiselo ili bazno katalizovanih polimernih sistema, od značaja je osnovno hemijsko svojstvo drva, odnosno pH vrednost.

Imajući u vidu drvo kao kompleksan materijal, kao i činjenicu da merenje energije aktivacije isključivo osvetljava katalitičko dejstvo drvnih komponenti, bilo je od interesa sagledati uticaj nekih delova lignuma topola na tipično kiselo katalizovanu reakciju očvršćavanja Furfuril Alkoholnog (FA) veziva primenom metoda DSC.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Furfuril alkoholno vezivo (FA) pripremljeno je polikondenzacijom furfuril alkohola u azotropskoj smeši s vodom, uz naknadno neutralisanje i vakuumiranje. [5] Vezivo je posedovalo viskozitet od 700 (m Pa · s), hidroksilni broj 160, suvi ostatak 81% i pH vrednost 7,0.

Punilac u obliku drvnog brašna (ispod sita br. 12 — DIN 4188) bio je pripremljen od sledećih klonova topole:

1. Populus x Euroamericana, Dode cv. I-214;
2. Populus x Euroamericana, Dode cv. Ostia,
3. Populus x Euroamericana, Dode cv. Robusta.

Korišćena je beljika, kao i obojeni centralni deo lignuma — srčevina. Pre kalorimetarskih ispitivanja, određena je pH vrednost punioca nakon stajanja od 24 časa u vodi i predstavljena u tabeli I. [6]

FA vezivo je mešano s puniocem u attro odnosu 9:1 respektivno i smeša ostavljena da stoji 24 časa na sobnoj temperaturi. Smeša se zatim hladi u ledenom kupatilu pre dodatka p-toluol sulfonske kiseline (u obliku rastvora) kao katalizatora, u količini od 1% računatoj na masu veziva.

| pH VREDNOST DRVNIH PUNILACA | | | | | | Tablica I |
|-----------------------------|----------|-------|---------|----------|-------|-----------|
| pH VALUE OF WOOD FILLERS | | | | | | Table I |
| Red. broj | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | BJELJIKA | | | SRČEVINA | | |
| DRVNI PUNILAC | I-214 | Ostia | Robusta | I-214 | Ostia | Robusta |
| pH | 5,8 | 6,6 | 6,6 | 7,0 | 7,5 | 8,5 |

Masa od približno 10 mg pripremljene smeše merena je u DSC posudama (Perkin Elmer SS 319 — 0218), koje su zatim hermetički zatvarane za analizu na DSC modulu Du Pont 900, uz protok azota od 0,2 dm³/min. Kalibrisanje instrumenata obavljeno je s indijumom.

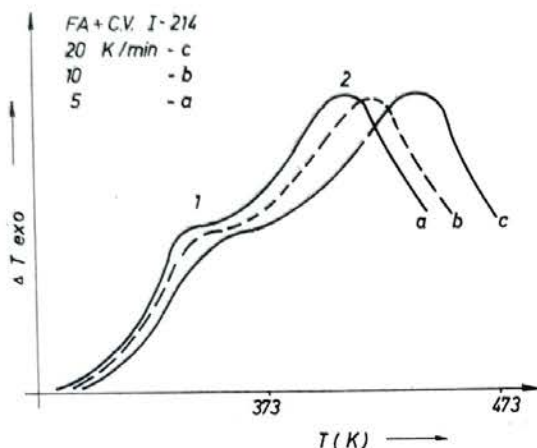
Primenjene su brzine zagrevanja od 5, 10 i 20 K/min.

Merna i referentna posuda zadržavale su hermetička svojstva u temperaturnom opsegu ispitivanja od 293 do 453 K, tako da na termogramima nisu uočeni endotermni efekti usleg gubitaka isparljivih komponenti. Nakon ispitivanja nije uočena promena u masi posude s materijalom. Pomenuti efekti u obliku naglog endotermnog pada u blizini 373 K uočeni su u prethodnim ispitivanjima FA veziva i znatno su otežavali tumačenja termograma u oblasti iznad 373 K. [7]

Reskaniranje očvršćane smeše i reprodukcija bazne linije obavljeno je radi potvrde o završenim reakcijama očvršćavanja.

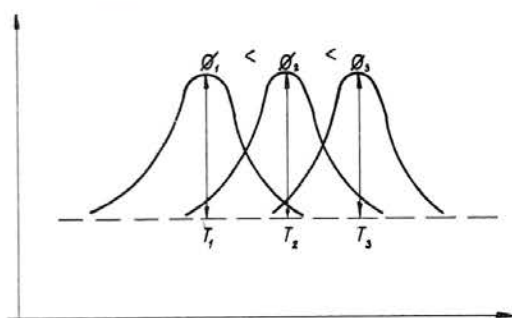
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivani uzorci smeše obrazovali su termogram (slika 1) na kojima se uočavaju dva egzotermna maksimuma 1 i 2, koji pripadaju početnim reakcijama očvršćavanja FA prepolimera putem obrazovanja metilenskih veza i produženja makromolekulskog lanca, odnosno složenijim termalnim reakcijama očvršćavanja, respektivno.



Slika 1.
Termogrami smese, pri raznim brzinama zagrevanja
Fig. 1.

Thermograms of mixture at different rates of heating



Slika 2.
Energija aktivacije egzotermnih maksimuma
Fig. 2.
Activation energy of exothermic maximums.

Energija aktivacije egzotermnih maksimuma određena je na bazi zavisnosti temperature maksimuma (T_m) od brzine zagrevanja ϕ (slika 2) prema izrazu: [7]

$$\frac{d \ln \phi}{d \frac{1}{T_m}} = \left(\frac{E_a}{R} + 2 T_{11} \right)$$

gdje je: R — gasna konstanta. Podrazumijevajući da je $E = 2 T_m$, tangens ugla regresione zavisnosti $\ln \phi - 1/T_m$, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 K/min, dao je vrednosti za energije aktivacije E_{a1} i E_{a2} korespondentnih egzotermnih maksimuma 1 i 2, predstavljene u tabeli II.

Tokom eksperimentalnog rada, uočeno je da povećanje sadržaja katalizatora iznad 1% doprinosi boljoj rezoluciji egzotermnih maksimuma 1 i 2, kao i izraženijem maksimumu 1. S druge strane, povećan sadržaj katalizatora maskirao je katalitičko dejstvo drvnog punioca u većoj meri. Stoga je rađeno s minimalnom količinom katalizatora od 1%.

Činjenica da je ispitivanje u ovom radu obavljeno na jednom uređaju i pod istim uslovima doprinosi značaju uoprednih vrednosti energija aktivacije iz tabele II i odgovarajućeg uticaja drva na reakcije očvršćavanja FA veziva.

Odabrano je srodno drveno tkivo kako bi se heterogenost uslova očvršćavanja usled razlike drvnih vrsta svela na minimum. Istovremeno, korišćeni su različiti delovi lignuma s većim rasponom pH vrednosti, radi jasnijeg uočavanja njenog uticaja na očvršćavanje veziva.

Vrednosti iz tabele II potvrđuju postojanje uticaja primenjenog drvnog punioca na energiju aktivacije pri očvršćavanju FA veziva. E_{a1} kreće se u granicama od 69,1 do 85,8 kJ/mol, a E_{a2} od 110,9 do 116,0 kJ/mol, te je uticaj punioca na prvi egzotermni maksimum, odnosno na početne reakcije očvršćavanja, izrazitiji.

E_{a1} , kao i E_{a2} (kolona 1 tabele II) poseduju najmanje vrednosti pri očvršćavanju smeše veziva i punioca (beljika »I-214«), s najnižom vrednošću pH (tabela I). Maksimalne vrednosti E_{a1} i E_{a2} pripadaju smeši veziva i punioca (srčevina »Robusta«), s najvećom vrednošću pH.

Poređenjem E_a tokom očvršćavanja veziva bez punioca s odgovarajućom energijom smeše, uočava se katalitički efekat kiselog punioca (pH = 5,8), koji snižava E_{a1} za 10,9 kJ/mol, dok bazni (pH = 8,5) povećava E_{a1} za 5,8 kJ/mol. Ovo ukazuje na očekivano postojanje opšte korelacione zavisnosti E_a pri očvršćavanju veziva od pH vrednosti prisutnog drva.

Uticaj drvnih punilaca, čija pH vrednost varira od 6,6 do 7,5, na energiju aktivacije pri očvršćavanju FA veziva, nije tako jasno izražen u korelacijom smislu. Kod ovih punilaca (kolone 2, 3, 4 i 5 tabele I i II), čija je pH vrednost približna neutralisanom FA vezivu, energije aktivacije približne su onoj koju poseduje vezivo bez punioca.

Ipak, zapaža se da punioci s istom vrednošću pH (kolone 2 i 3 tabele I) dobijeni od beljike različitih klonova, pri očvršćavanju FA veziva daju različite energije aktivacije. Za E_{a1} ta razlika iznosi 1-2 kJ/

ENERGIJA AKTIVACIJE PRI OČVRŠĆAVANJU SMEŠE VEZIVA I PUNILICA
ACTIVATION ENERGY OF CURING ADHESIVE MIXTURE AND FILLERS

Tablica II
Table II

| Redni broj | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------|---------|-------|---------|----------|-------|---------|-------|
| | BELJIKA | | | SRČEVINA | | | |
| DRVNI PUNILAC | I-214 | Ostia | Robusta | I-214 | Ostia | Robusta | |
| E_{a1} (kJ/mol.) | 69,1 | 79,5 | 78,3 | 79,5 | 80,0 | 85,8 | 80,0 |
| E_{a2} (kJ/mol.) | 110,9 | 114,3 | 112,2 | 113,5 | 112,2 | 116,0 | 113,0 |

mol. dok za E_{a2} iznosi 2,1 kJ/mol, i kod oba egzotermna maksimuma E_a je veće pri dodatku beljike »Ostia« u FA vezivo nego pri dodatku beljike »Robusta«.

Pomenute razlike u vrednostima E_a nisu velike, ali su prisutne kod oba maksimuma i ne mogu se objasniti različitom pH vrednošću drvnog tkiva. S obzirom da je razlika u energiji aktivacije evidentna, može se pretpostaviti postojanje superponiranog katalitičkog dejstva.

Naime, reakcija katalizatora i drvnog tkiva na povišenoj temperaturi, a zatim nastalih produkata hidrolize s vezivom, samo je jedan od mogućih dodataka osnovnoj reakciji katalizatora i veziva, kao i proizvodima osnovne reakcije.

Složenost i razlike anatomske i hemijske grade drva, čak i kod srodnih tkiva, mogu pri tome biti uzrok različitim uslovima pod kojima se odigrava očvršćavanje veziva.

Nadalje, mnogi polimerni sistemi podložni su višeznačnom katalitičkom dejstvu, što omogućava superponiranje. Za furfural-alkoholni polimer utvrđeno je, na primer, da, sem u prisustvu kiselina, takode očvršćava i u prisustvu bar još dve klase organskih jedinjenja — amina i amida, kao i njihovih polifunkcionalnih derivata (Nielsen E., *Soc. of Plast. Eng. Tech. Paper No. 7*, 1961).

LITERATURA

- [1] Kissinger, H. E.; *Anal. Chem.* 29 (11), 1702-1706, 1957.
- [2] Mizumachi, H. et. al.; *Wood Sci.* 6 (1), 14-18, 1973.
- [3] Mizumachi, H. et. al.; *Wood Sci.* 7 (3), 256-260, 1975.
- [4] Mizumachi, H. et. al. 9 *Holzforsch.* 2 (34), 61-63, 1980.
- [5] Whorter, P.; *US Pat.* 2.499.275, 1959.
- [6] Browning, B. L.; *Methods of Wood Chemistry*, vol I, 1967., New York, Int. Pub. str. 55-87.
- [7] Miljković, J. et. al.; *Cell. Chem. and Techn.* 13 (5), 651-672, 1979.

Recenzent: prof. dr Ivo Opačić