

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI W BADANIACH DREWNA TOPOLI MODYFIKOWANEGO 2,4-DWUIZOCYJANIANEM TOLILENU

Antoni Przybylak

Instytut Tworzyw Drzewnych Akademii Rolniczej w Poznaniu

Wśród związków stosowanych do modyfikacji drewna należy wymienić izocyjaniany. Szczególnie interesująca jest ich zdolność do reakcji z grupami hydroksylowymi. Z licznych izocyjanianów na uwagę zasługuje 2,4-dwuizocyjanian tolilenu. Charakteryzuje się on dużą reaktywnością oraz małą wielkością cząsteczki. Ta ostatnia właściwość ułatwia dyfuzję reagenta w głąb masy drzewnej. Izocyjaniany mogą reagować nie tylko z grupami czynnymi składników drewna, lecz również z wodą w nim zawartą. Powstaje wówczas polimocznik, utrudniający przenikanie cząsteczek izocyjanianu do ścianek komórkowych drewna. Wpływ tej reakcji na stabilność wymiarową drewna jest mniejszy aniżeli blokowanie grup hydroksylowych na drodze bezpośredniej reakcji chemicznej. Zwiększenie wydajności reakcji z grupami funkcyjnymi składników drewna wymaga usunięcia z niego wody przed modyfikacją [1, 2]. Jest rzeczą znaną, że zastosowanie do tego celu metody suszarkowej stanowi przyczynę małej wydajności modyfikacji, ponieważ w trakcie procesu suszenia zmniejsza się odległość między włóknami [5]. Zjawisko to utrudnia wnikanie reagenta w głąb drewna, a równocześnie jego reakcję z grupami czynnymi. Według Burmestera i Olsena usunięcie wody metodą ekstrakcji pozwala na otrzymanie drewna w formie „spęczniałej”, odpowiadającej drewnu zawierającemu 7 - 12⁰/₀ wody [1].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań użyto mączkę topolową o wilgotności 10⁰/₀. Część wariantów modyfikacji wykonano na surowcu pozbawionym wody metodą ekstrakcji, z zastosowaniem metanolu, który z kolei usuwano toluenem.

Modyfikację wykonano przy zmiennych parametrach: czasu, stężenia

katalizatora i stężenia reagenta. Czas modyfikacji wynosił 2, 4, 8 i 16 godz. Stężenie chlorku cynowego jako katalizatora ustalono dla poszczególnych wariantów modyfikacji na 0,1 i 3% molarne. Stężenie zaś reagenta w stosunku do rozcieńczalnika, tj. do toluenu wynosiło jak: 1:1, 2,5:1 i 5:1. Temperatury modyfikacji wynosiły w zależności od udziału reagenta w mieszaninie odpowiednio: 120, 135 i 165°C.

W celu dokonania oceny procesu modyfikacji oraz ustalenia przebiegu zachodzących reakcji wykonano, tak w drewnie wyjściowym, jak i w zmodyfikowanym, oznaczenie zawartości azotu metodą Kjeldahla oraz niektórych grup charakterystycznych za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Te ostatnie wykonano na spektrofotometrze Spektromom 2000, badając zawiesinę substancji w nujolu. Wykonano również szereg spektrogramów celulozy i ligniny otrzymanych zarówno z surowca wyjściowego, jak i zmodyfikowanego.

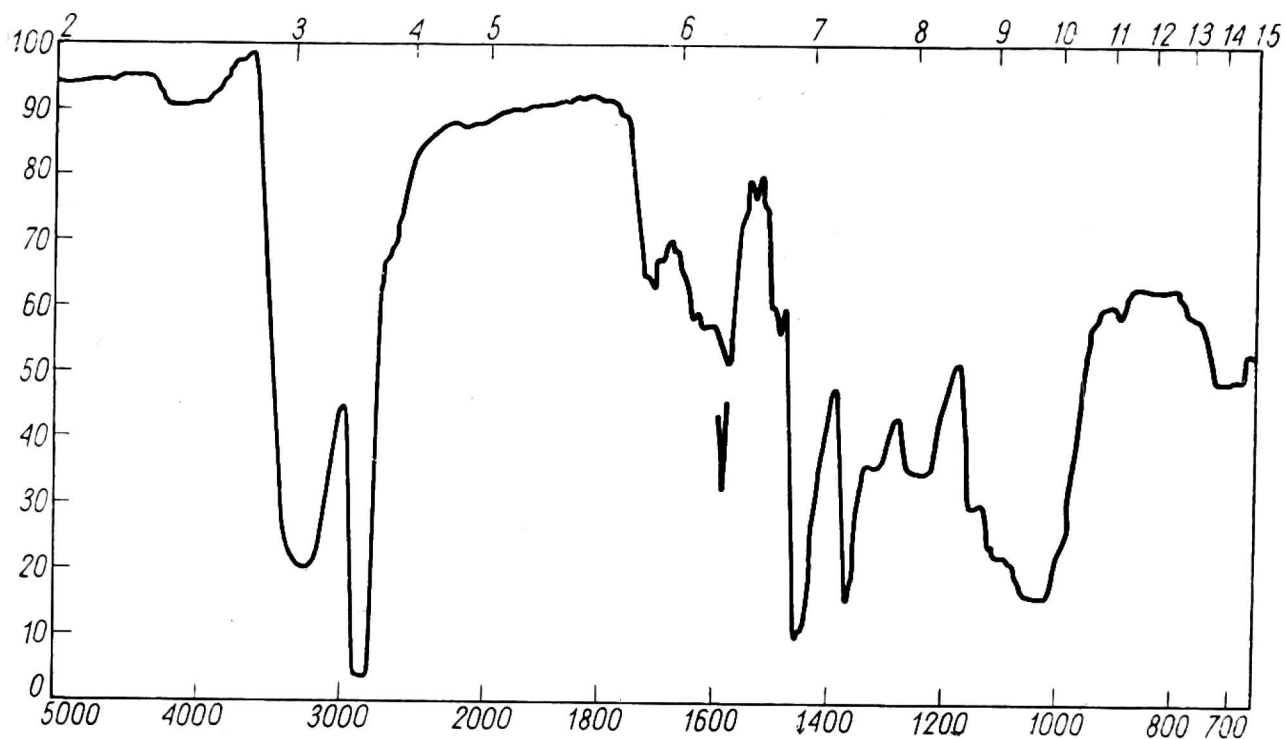
Do badań w podczerwieni wytypowano próby modyfikowane w warunkach ekstremalnych, tj. przy stosunku toluenu do reagenta jak 1:1 i 1:5 w obecności 0 i 3% mol. katalizatora. Identyfikację powstałych w procesie modyfikacji produktów dokonano na podstawie analizy następujących pasm [4]:

- 1626 cm^{-1} — maksimum charakterystyczne dla polimoczników,
- 1695 cm^{-1} — maksimum charakterystyczne dla grupy uretanowej,
- 2273 cm^{-1} — maksimum charakterystyczne dla dwu- i poliizocyjanianów aromatycznych.

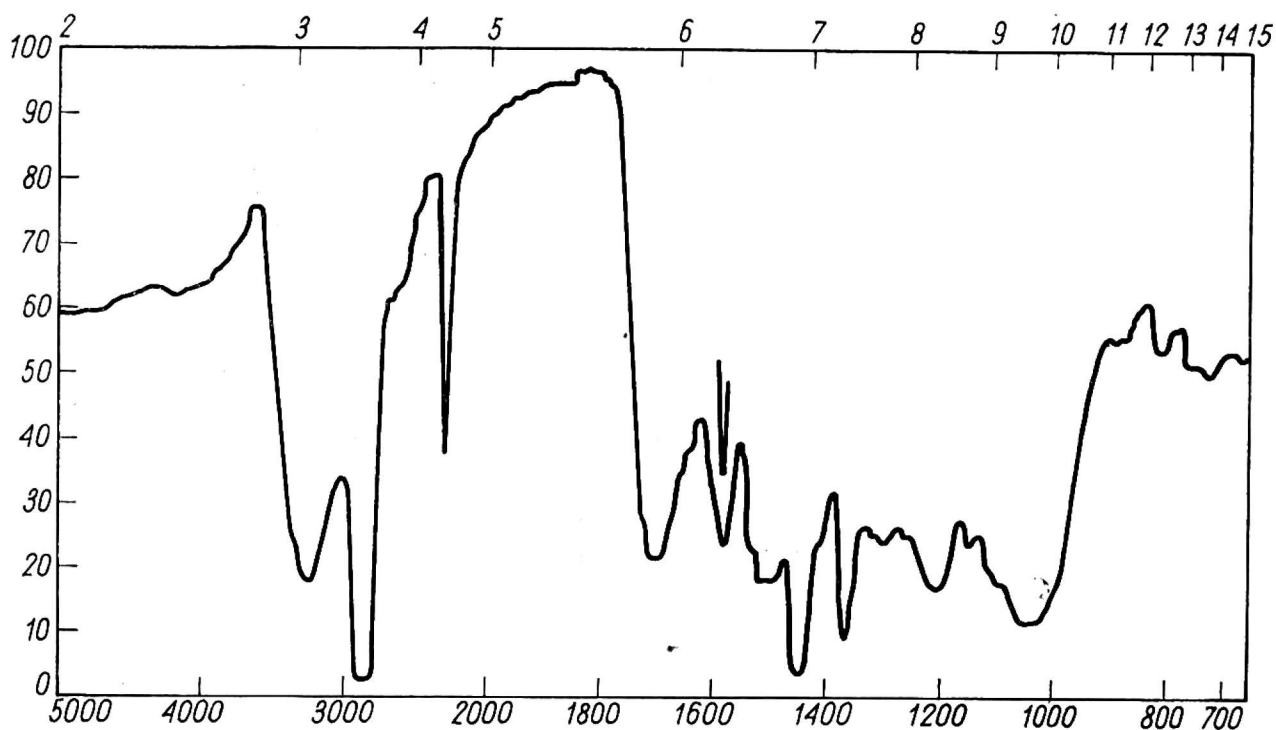
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Analiza widm drewna o zawartości 10% wody, modyfikowanego bez udziału katalizatora (rys. 1 i 2), wykazała istnienie słabego pasma polimocznikowego (1626 cm^{-1}), uretanowego (1695 cm^{-1}) oraz wyraźnego maksimum izocyjanianowego (2273 cm^{-1}). Intensywność pasma uretanowego silnie wzrastała w produktach reakcji uzyskanych w obecności katalizatora (rys. 3). Fakt ten potwierdzają wyniki oznaczeń zawartości azotu zamieszczone w tabeli 1. Ilość azotu zgodnie z przytoczonymi danymi wzrastała kilkakrotnie w stosunku do prób modyfikowanych bez udziału katalizatora.

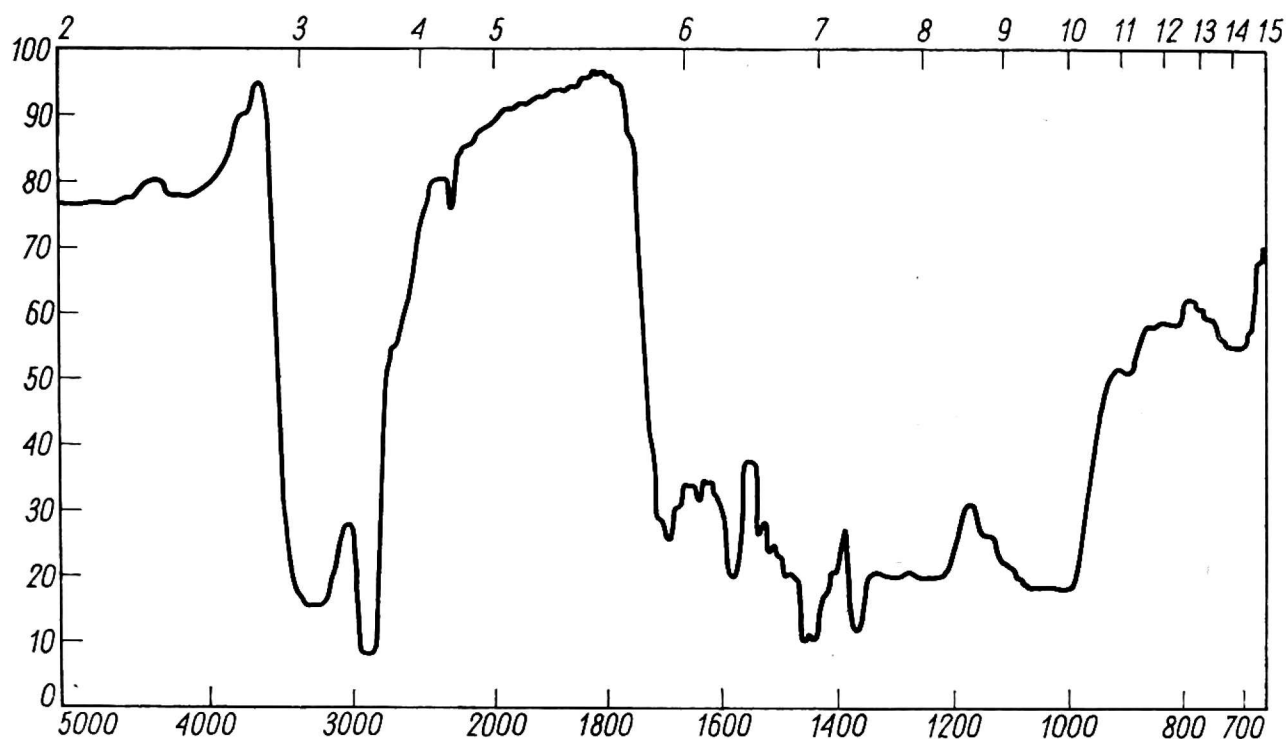
Dalszy, i to duży, wzrost intensywności pasma uretanowego przy istnieniu silnego maksimum izocyjanianowego oraz słabego pasma mocznikowego można zauważyć w próbkach pozbawionych przed modyfikacją wody na drodze ekstrakcji (rys. 4 i 5). Wzrost intensywności pasma uretanowego nie znajduje potwierdzenia w oznaczonych ilościach azotu, które są zbliżone dla wszystkich próbek modyfikowanych w obecności katalizatora, tzn. zarówno ekstrahowanych, jak i nie ekstrahowanych. Można zatem przypuszczać, że część izocyjanianu w próbkach nie



Rys. 1. Spektrogram zawiesiny mączki topolowej w nujolu



Rys. 2. Spektrogram zawiesiny modyfikowanej mączki topolowej w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1:1, zawartość katalizatora — 0% mol., drewno topolowe nie ekstrahowane



Rys. 3. Spektrogram zawiesiny modyfikowanej mączki topolowej w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1:5, zawartość katalizatora — 3% mol., drewno topolowe nie ekstrahowane

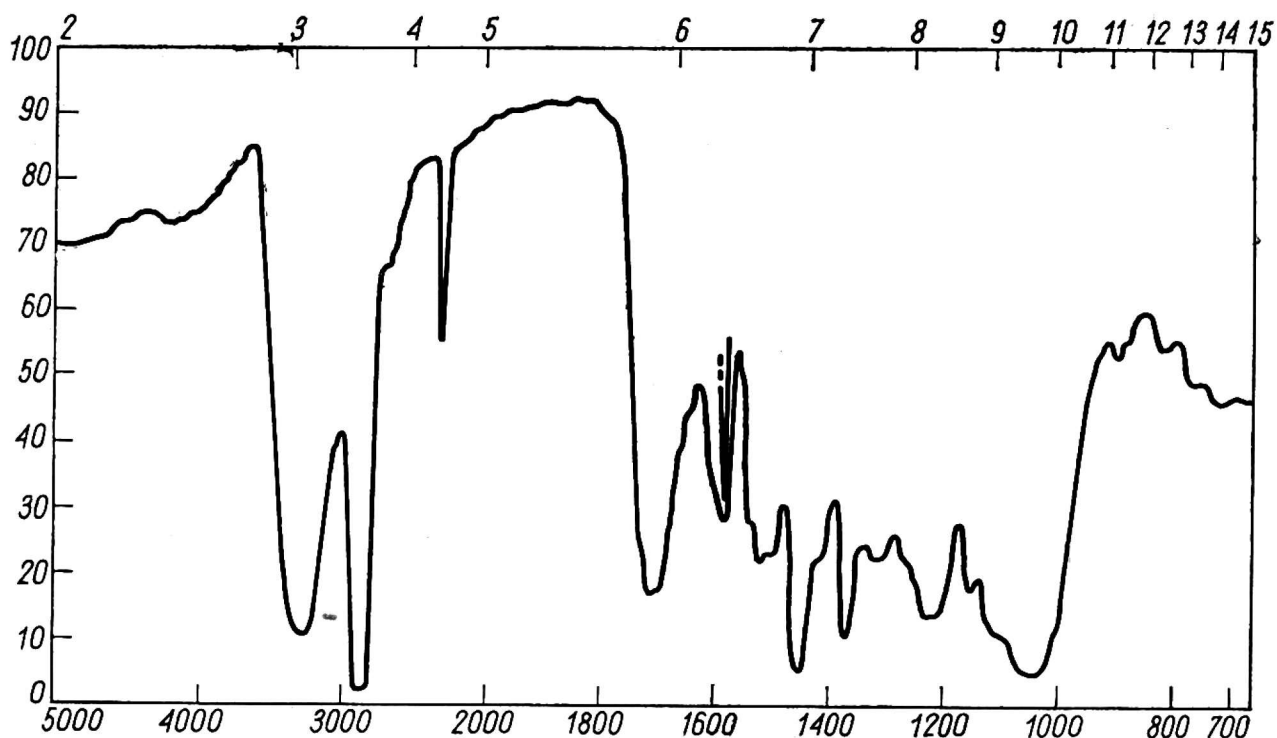
ekstrahowanych ulega związaniu z wodą z utworzeniem polimoczników. Znaczna ilość tego związku pozostaje w modyfikowanym drewnie w stanie nieprzereagowanym (rys. 4 i 5). Ponadto w warunkach tych mogą zachodzić również inne reakcje, a mianowicie łączenie się izocyjanianów z polimocznikami poprzez wiązania biuretowe oraz reakcję tychże izocyjanianów z grupami uretanowymi z wytworzeniem wiązań alofanianowych. Nie można również wykluczyć powstawania trwałych termicznie trimerów. Wytwarzanie się tego rodzaju związków jest ułatwione w obec-

Tabela 1

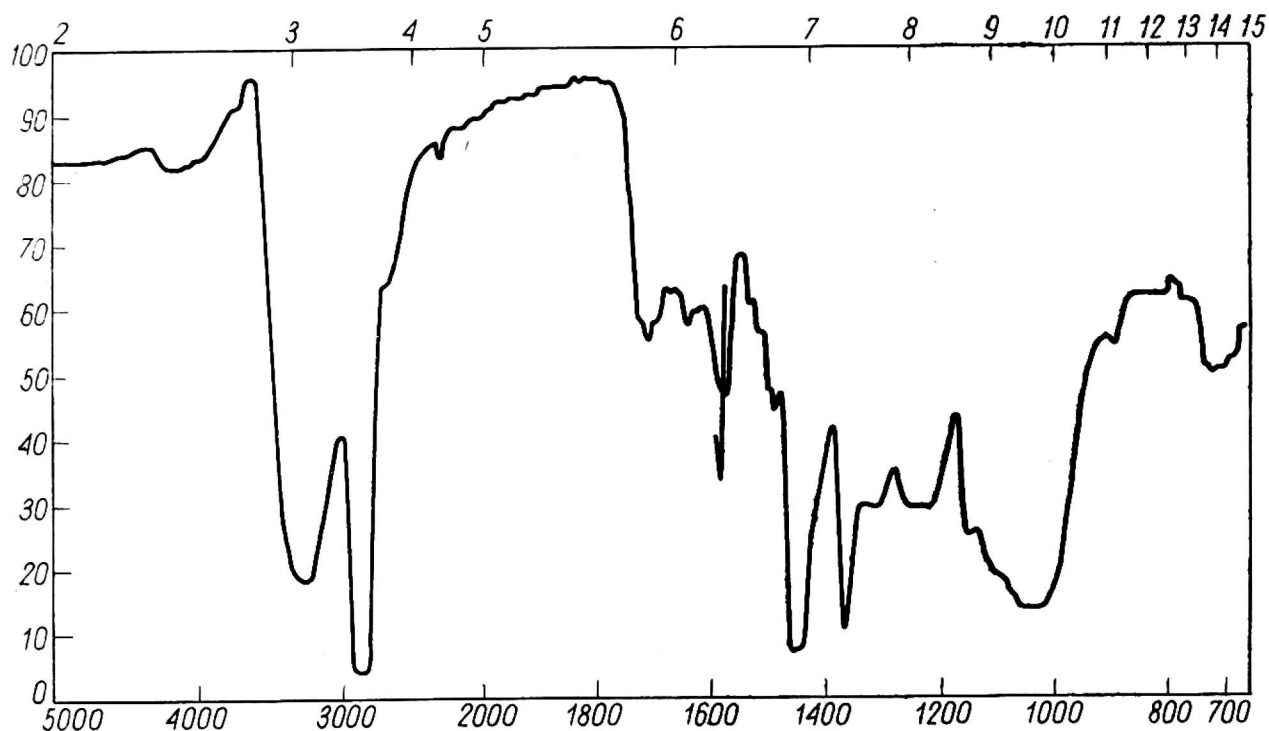
Zawartość azotu w mączce topolowej modyfikowanej 2,4-dwuizocyjanianem toluenu

Liczba ekstrakcji*		Stosunek objętości rozpuszczalnika do reagenta	Ilość katalizatora % mol.	Czas reakcji godz	Zawartość azotu %
metanol	toluen				
—	—	1:1	—	2	1,09
—	—	1:5	3	2	4,50
3	3	1:1	—	2	3,58
3	3	1:5	3	2	5,36

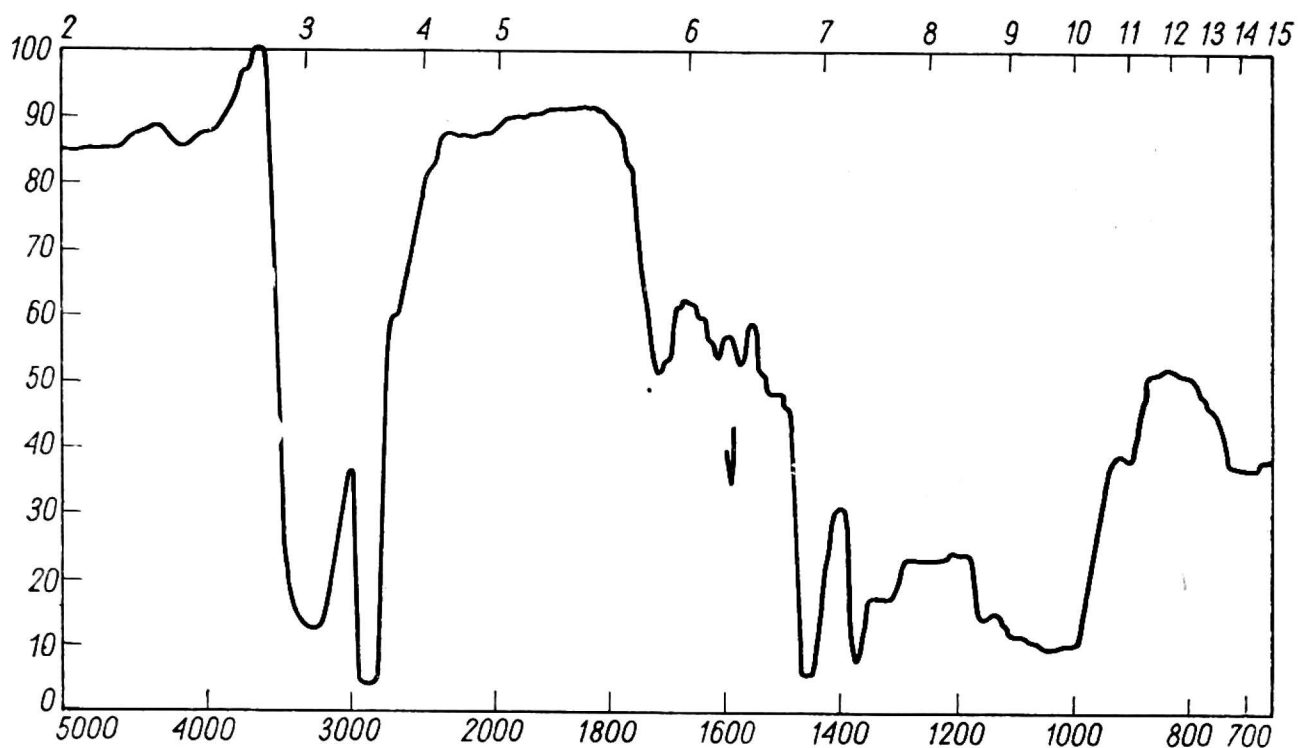
*Czas jednostkowej ekstrakcji — 3 godz.



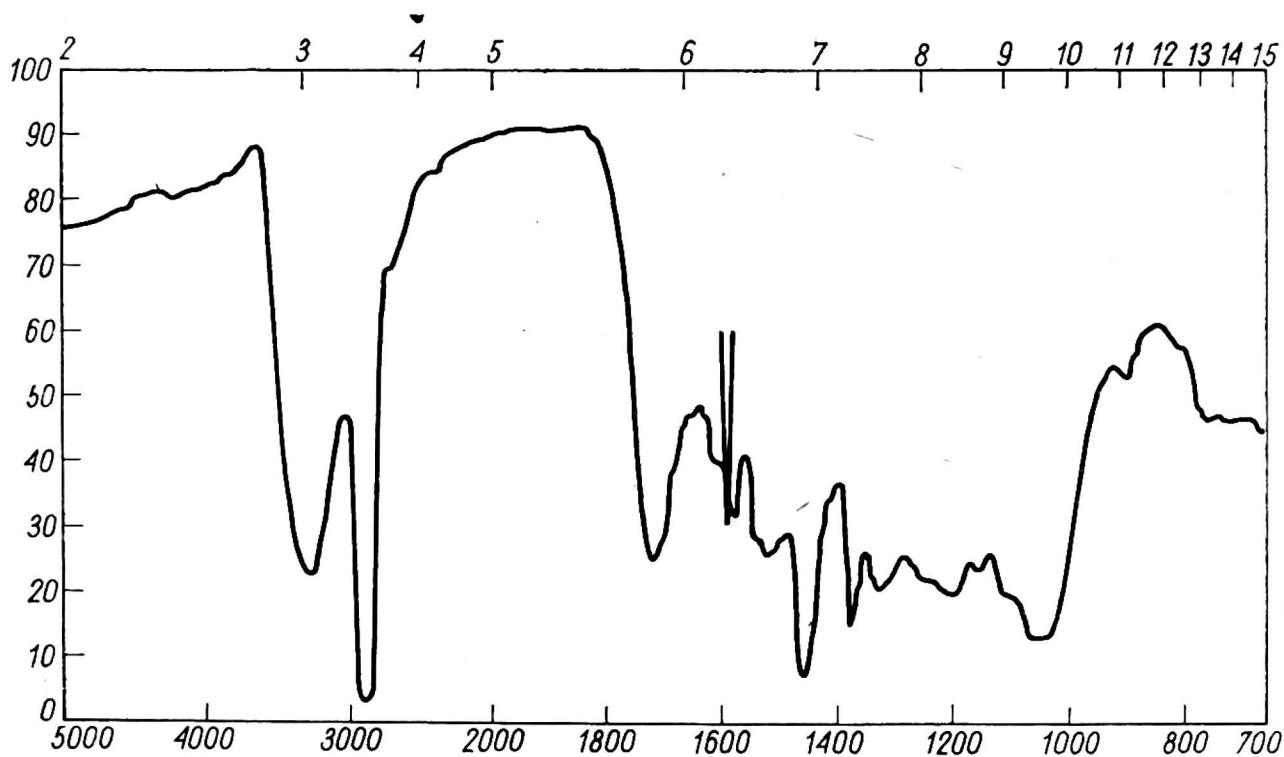
Rys. 4. Spektrogram zawiesiny modyfikowanej mączki topolowej w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1:1, zawartość katalizatora — 0% mol., czas ekstrakcji drewna topolowego: metanolem 3×3 godz, toluenem $3 \times$ godz



Rys. 5. Spektrogram zawiesiny modyfikowanej mączki topolowej w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1:5, zawartość katalizatora — 3% mol., czas ekstrakcji drewna topolowego: metanolem 3×3 godz, toluenem $3 \times$ godz



Rys. 6. Spektrogram celulozy modyfikowanej mączki topolowej w postaci zawiesiny w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1:1, zawartość katalizatora — 0% mol., drewno topolowe nie ekstrahowane

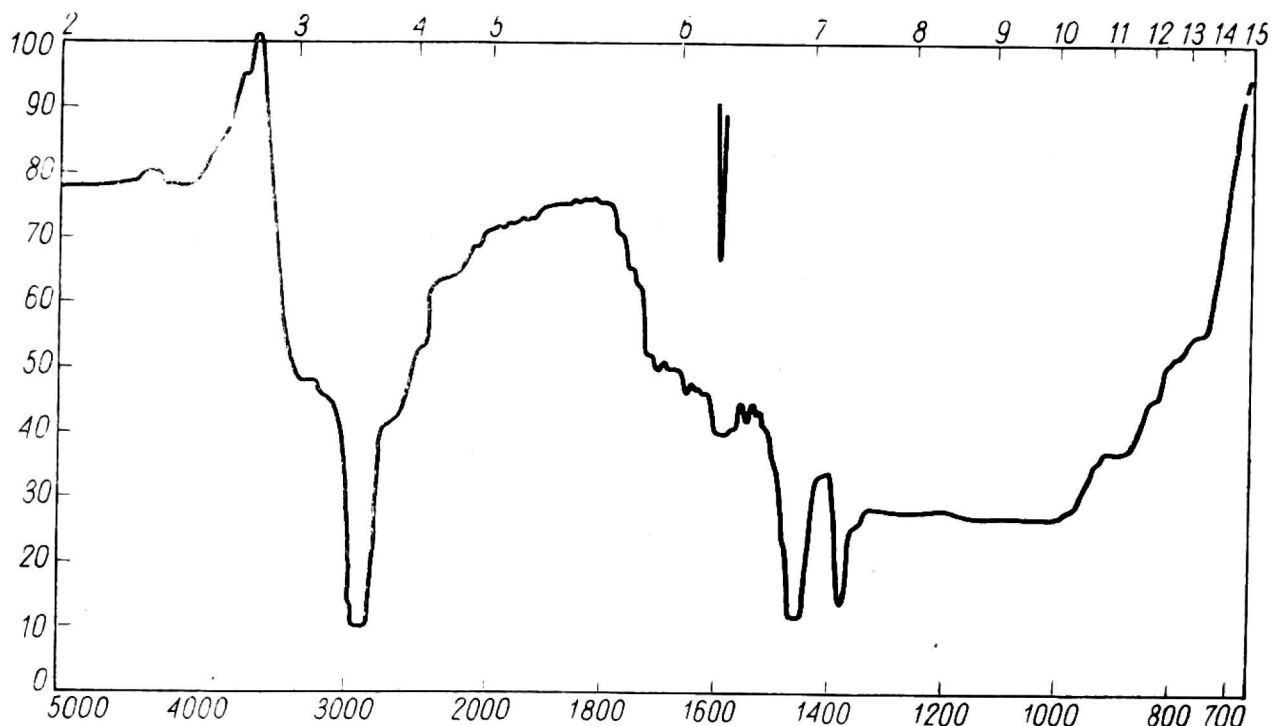


Rys. 7. Spektrogram celulozy z modyfikowanej mączki topolowej w postaci zawiesiny w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1:5, zawartość katalizatora — 3% mol., czas ekstrakcji drewna topolowego: metanolem 3 × godz, toluenem 3 × godz

ności niektórych katalizatorów, jak aminy trzeciorzędowe i podstawione estry kwasów karbaminowych [6]. Obecność tych ostatnich jest bezsporna, bowiem świadczą o tym spektra modyfikowanego drewna. Występowanie amin trzeciorzędowych jest natomiast bardzo prawdopodobne. Trimery 2,4-dwuzocyjanianu toluenu posiadają trzy wolne grupy izocyjanianowe, wykazujące podatność do reakcji sieciowania. Tą właśnie reakcją można by tłumaczyć zżelowanie całej cieczy reakcyjnej w przypadku prób drewna zawierającego 10⁰% wody, modyfikowanych w czasie 8 - 16 godz w obecności katalizatora. Powyższe rozważania nie zostały jednak poparte odpowiednimi pasmami absorpcji na odnośnych spektrogramach.

Obecność grup uretanowych w modyfikowanym drewnie świadczy o zajściu reakcji pomiędzy izocyjanianami i grupami hydroksylowymi drewna. Reakcja ta zachodzi dość opornie. Powyższe spostrzeżenie potwierdza istnienie silnych pasm izocyjanianowych na spektrogramach zmodyfikowanych produktów. Wydajność reakcji uretanowej znacznie wzrasta w obecności katalizatora. Na uwagę zasługuje również fakt, że reakcja ta jest ułatwiona podczas modyfikacji drewna zawierającego wodę. Można sądzić, że jest to głównie zasługa katalizatora cynowego powodującego dominację reakcji izocyjanian — alkohol w stosunku do reakcji izocyjanian — woda [3, 6].

Widma celulozy (rys. 6 i 7), wyodrębnionej z modyfikowanego drewna metodą Kürschnera-Hoffera wykazują również istnienie silnego pasma



Rys. 8. Spektrogram ligniny z modyfikowanej mączki topolowej w postaci zawiesiny w nujolu; czas modyfikacji — 2 godz, stosunek objętościowy rozpuszczalnika do reagenta — 1 : 1, zawartość katalizatora — 3⁰% mol., czas ekstrakcji drewna topolowego: metanolem 3 × 3 godz, toluenem 3 × godz

uretanowego. Obecność tego pasma w ligninie (rys. 8) jest wątpliwa. Należy jednak zaznaczyć, że w trakcie izolowania ze zmodyfikowanego drewna ligniny metodą Tappi może zachodzić hydroliza wiązań uretanowych, wytworzonych pomiędzy grupami hydroksylowymi ligniny i grupami izocyjanianowymi.

W celu uzyskania bardziej precyzyjnych informacji o reakcjach zachodzących podczas procesu modyfikacji prowadzone są obecnie badania ilościowe za pomocą spektrofotometru o dużej zdolności rozdzielczej.

LITERATURA

1. Burmester A., Olsen C. Z.: *Holzforschung* 25, 84, 1971.
2. Burmester A., Willo W. E.: *Holz Roh- Werkstoff* 31, 12, 1973.
3. Hoestettler F., Cox E. F.: *Ind. Engng. Chem.* 52, 609, 1960. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.
5. Laidlaw R. A., Pinion L. C., Smith G. A.: *Holzforschung* 21, 97, 1967.
6. Vieweg R., Höchtlen A.: *Kunststoff-Handbuch* tom VII. Polyurethane, Carl Hanser Verlag, Monachium 1966.

А. Прибыляк

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ТОПОЛЯ 2,4-ДИИЗОЦИАНАТОМ ТОЛУИЛЕНА

Резюме

Модификацию провели с применением переменных: продолжительности процесса, концентрации катализатора и реагента. За ходом и эффективностью модификации наблюдали с применением ИК-спектроскопии. Полученные спектры обнаружили присутствие уретановых групп, свидетельствующих о реакции изоцианата и древесины. Установлено, что производительность реакции зависит от ее продолжительности, количества катализатора, концентрации реагента в реакционной среде, а также влаги необходимой при модификации древесной муки.

Спектроскопические исследования выделенных из модифицированной древесины целлюлозы и лигнина позволили обнаружить в целлюлозе присутствие уретановых связей. Их присутствие в лигнине сомнительно. Результаты исследований свидетельствуют о реакции спиртовых групп целлюлозы с 2,4-диизоцианатом толуилена. Однако нельзя недопустить возможность реакции групп изоцианата с содержащимся в древесине лигнином, прежде всего из-за условий выделения его из древесины, которые могут быть причиной разложения уретановых связей.

A. Przybylak

APPLICATION OF IR SPECTROSCOPY IN INVESTIGATION
OF POPLAR WOOD MODIFICATION PROCESS
WITH 2,4-TOLYLENDIISOCYANATE

S u m m a r y

Modification of wood was carried out using variable process time, catalyst concentration and reagent concentration. The course and effectiveness of modification were observed by means of IR spectroscopy. Obtained spectra demonstrated the presence of urethane groups indicating that reaction between isocyanate and wood is taking place, although such reaction is rather a slow one. It was demonstrated also that reaction yield depends on the time of its duration, amount of catalyst added, reagent concentration in reactive medium, and moisture content of investigated wood meal.

Spectroscopic examination of cellulose and lignin isolated from modified wood indicates to the presence of urethane bonds in the first of mentioned above wood components. Occurrence of such bonds in lignin is rather questionable. Measurement results are, therefore, testifying to the reaction of alcohol groups with 2,4-tolylenediisocyanate. On the other hand, it must be said, that reaction between isocyanate groups and lignin cannot be altogether excluded, because of conditions of its isolation from wood, which may lead to urethane bonds breaking.