

低毒脲醛树脂胶粘剂胶合强度的研究

高振忠^{1,2}, 王晓波², 孙 瑾², 沈家瑞¹

(1 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2 华南农业大学林学院, 广东 广州 510642)

摘要: 采用单因素试验、VPO(vapour pressure osmometer)测量和特性粘度分析的方法, 对影响强酸下合成的脲醛树脂胶粘剂(UFRA)胶合强度的因素进行了研究. 得出了强酸条件下合成 UFRA 提高胶合强度的合理工艺. 研究发现, 合成过程中甲醛与尿素不同物质的量比与胶合强度关系密切. 由于 UFRA 的相对平均摩尔质量随甲醛与第 1 次尿素物质的量比(n_F/n_{U_1})和甲醛与第 2 次尿素物质的量比(n_F/n_{U_2})变化, 导致胶合强度发生变化; 在 $n_F/n_{U_1}=2.6$ 、 $n_F/n_{U_2}=1.5$ 、甲醛与尿素总物质的量比为 1.2 条件下合成出了胶合强度值为 1.19 MPa 而游离甲醛含量 w 仅为 0.09% 的 UFRA.

关键词: 脲醛树脂; 胶粘剂; 强酸; 低毒; 胶合强度

中图分类号: TQ433.4

文献标识码: A

甲醛对人体健康危害极大, 解决甲醛对环境的污染问题十分紧迫. 近年来, 为降低脲醛树脂胶粘剂(UFRA)中游离甲醛含量, 一些学者开展了强酸下合成 UFRA 的基础研究^[1-3]. 研究表明, 强酸条件下虽能合成出低游离甲醛含量的 UFRA, 但也使 UFRA 胶合木质材料时胶合强度极大降低, 以致于难以达到使用要求^[4]. 提高强酸下合成低甲醛含量 UFRA 的胶合强度是这一技术的关键, 对此开展研究十分紧迫和必要, 为此, 笔者对这一问题开展了研究.

1 材料与方法

1.1 材料

所用材料是 $w=37.0\%$ 甲醛水溶液和 $w=99.9\%$ 尿素及其他分析纯试剂.

1.2 方法

合成中采用了强酸介质条件为主和 1 次甲醛(F)3 次尿素(U)的工艺方法, 具体的工艺为: 加入全部的甲醛, 调反应液的 $pH < 3$, 加入第 1 次尿素, 反应到终点并调反应液的 $pH=4 \sim 6$ 后, 加入第 2 次尿素进行补充缩聚, 反应到要求的程度后, 调反应液的 $pH=7 \sim 9$, 加入剩余的全部尿素. 这样在合成工艺中甲醛与尿素形成 3 个不同的物质质量比, 即在强酸条件下甲醛与尿素物质的量比 n_F/n_{U_1} 、在弱酸性条件下甲醛与投入尿素总量的物质质量比 n_F/n_{U_2} 及在弱碱性条件下加入剩余尿素后甲醛与尿素总物质的量比; 采用单因子试验的方法对各不同阶段甲醛与尿素不同物质的量比对 UFRA 胶合强度的影响进行了试验. 试验中使用的甲醛与尿素物质的量比分别是:

试验 1: 仅 n_F/n_{U_1} 值变化, 其他量比值不变, n_F/n_{U_1} 分别是 2.6、2.8、2.9、3.0、3.2; $n_F/n_{U_2}=1.5$, 甲醛与尿素总物质质量比为 1.2 固定不变.

试验 2: $n_F/n_{U_1}=2.6$ 和甲醛与尿素的总物质质量比为 1.2 均保持不变, n_F/n_{U_2} 值分别是 1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8.

1.3 仪器

采用 NDJ-1 旋转粘度计测定粘度; 用数均相对平均摩尔质量 (M_n) 测定仪 VPO (vapour pressure osmometer) 测定 M_n , 测定时使用的标准样品为 $M_n=26\ 000$ 的八乙酰蔗糖.

2 结果与讨论

2.1 n_F/n_{U_1} 对 UFRA 胶合木材时胶合强度的影响

根据 Fowkes 和 Young 方程, 可得出粘附功 W 与胶粘剂在被胶合材料表面的液气表面张力 (γ_{LV}) 及接触角 (θ) 的关系:

$$W = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta).$$

上式说明, 胶粘剂的粘附功与胶粘剂在被胶合材料表面的液气表面张力和胶粘剂在被胶合材料表面的接触角有关; 随液气表面张力的增加和接触角的下降, 粘附功增加, 胶合强度也会相应地增加.

胶合强度和粘附功有关, 随粘附功增加和接触角下降胶合强度增加. 吸附胶合理论认为, 湿润是良好胶合的前提. 木材是多孔的极性天然高分子材料, 组成木材的主要成分纤维素、半纤维素和木素含有大量羟基等极性基团, 结构上疏松多孔; UFRA 也含有大量羟基和氨基等极性基团, 二者从结构上具有相容性. 一般情况下 UFRA 可以湿润木材. 通过对 UFRA 在木材表面的接触角测量表明, n_F/n_{U_1} 从 3.5 减小到 2.6 其滴到木材表面 120 s 时形成的平均接触角从 12.5° 增大到 17° , 表明 n_F/n_{U_1} 的变化对所合成的 UFRA 对木材的湿润性影响较小. 此外, 由于木材是多孔性材料, 过分提高湿润性, 可能导致固化前

UFRA 过分渗入木材的孔隙中,有造成胶层缺胶从而降低胶合强度的可能.分析后认为,要想提高粘附功,从而保证强酸下合成的 UFRA 对木材的胶合强度,采用的主要手段可以是提高液气表面张力值.

液气表面张力是与 UFRA 平均摩尔质量相关的量.随 UFRA 相对平均摩尔质量的提高,液气表面张力增加并有使 UFRA 对木材胶合强度提高的可能.即随 UFRA 相对平均摩尔质量提高,其固化后树脂的内聚力增强,从而可以提高固化后 UFRA 的内聚力并保证 UFRA 对木材胶合强度的提高.

为了解强酸性甲醛中尿素加入量不同对生成物粘度的影响,研究了强酸条件下反应物中甲醛与尿素物质比(n_F/n_U)与生成物特性粘度的关系(见图 1).由图 1 可看出,随 n_F/n_U 降低,强酸条件下甲醛与尿素反应生成物的特性粘度先是缓慢的上升,当 $n_F/n_U < 2.8$ 后,生成物的特性粘度显著增长.

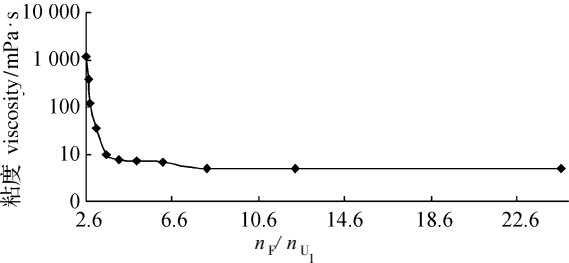


图 1 n_F/n_U 与粘度的关系

Fig. 1 The relationship between n_F/n_U and viscosity

在尿素与甲醛的反应体系中,理论上可认为甲醛与尿素羟甲基化后的生成物最多可具有 3 个以上官能度的物质,即三羟甲基脲以至于四羟甲基脲.当粘度发生迅速增长时,不是生成物相对摩尔质量线性为主的增长所致,而是体系发生了凝胶.在碱-酸-碱反应工艺中发生的现象证实粘度的迅速增大是体系官能团相互作用交联产生凝胶.

强酸条件和某一温度下反应时,也会发生类似凝胶的现象(类凝胶),当反应温度为 100、80、60、40、5℃发生类凝胶时的 n_F/n_U (类凝胶点)分别为 2.2、2.26、2.36、2.64、2.70.试验发现,甲醛与尿素在强酸条件下发生的反应与碱-酸-碱条件下的反应不同.试验范围内,反应温度低,类凝胶点值高;反应温度高,类凝胶点值低.此外还发现,在较低温度下出现的类凝胶产物,加热到较高温度下仍可溶解并具有良好的流动性,即可被溶解.这些都表明强酸下发生的类凝胶现象不是化学交联固化产生的凝胶.

排除特性粘度($[\eta]$)增长是由于交联产生的可能性后,根据特性粘度与粘度平均相对摩尔质量(M_η)的关系:

$$[\eta] = KM_\eta^\alpha$$

其中: K, α 为系数,均大于 0.

可以认为甲醛与尿素反应生成物特性粘度的增长是由于其生成物平均相对摩尔质量以线性为主增长所至.

利用 VPO 对线性相对平均摩尔质量的分析,也证明了这一点. VPO 试验结果表明,当强酸下甲醛与尿素物质的量比分别为 14、4.67、3.50、2.68、2.64 时,其 M_n 值分别为 437.4、483.9、594.9、827.4 和 1386. 随强酸下甲醛与尿素物质的量比降低,生成物 M_n 提高.这与粘度分析的结果一致.

吸附胶合理论认为,物理吸附力是胶合力的主要来源.强酸下合成 UFRA 时,随 n_F/n_U 的降低和 M_n 的增加,可以提高胶粘剂的内聚强度和对被胶接材料的吸附力.试验发现,在强酸条件下合成的 UFRA 在 n_F/n_U 较高时,胶合破坏均为内聚破坏,而随 n_F/n_U 降低时产生的胶合破坏为混合破坏和被粘接材料内聚破坏的百分率增加.所以通过对强酸下合成的 UFRA 平均相对摩尔质量的提高,可以提高 UFRA 固化后形成树脂的内聚强度,增强胶粘剂与被胶接物间吸附力,从而提高胶合强度.

为进一步证实以上分析结果,用试验 1 中所合成的胶粘剂,以桦木为试材,测试了所制造胶合板的胶合强度,结果见图 2.由图 2 可见,随 n_F/n_U 降低,胶合强度提高; $n_F/n_U = 2.6$ 的试样胶合强度最好,游离甲醛含量也低^[3].试验表明,可通过降低 n_F/n_U 来提高胶合强度,不会由于强酸下生成无效的分子内环产生交联而使胶合强度降低.

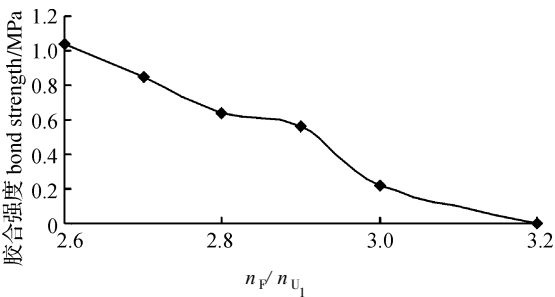


图 2 n_F/n_U 与胶合强度的关系

Fig. 2 Relationship between n_F/n_U and bond strength

2.2 n_F/n_U 与胶合强度的关系

由试验 2 制得的 UFRA 胶合桦木木材时的胶合强度见图 3.

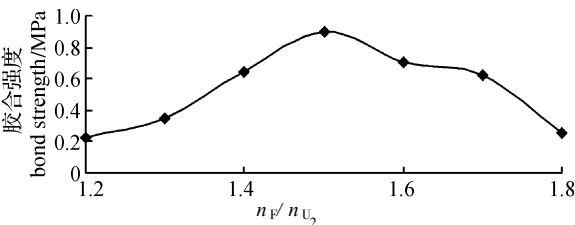


图 3 n_F/n_U2 与胶合强度的关系

Fig. 3 Relationship between n_F/n_U2 and bond strength

试验结果表明,随弱酸下合成 UFRA n_F/n_{U_2} 的变化,其胶合木材时的胶合强度有极值,即在 $n_F/n_{U_2}=1.5$ 时胶合强度值最高。由于补充缩聚时加入的尿素主要与强酸下未反应的甲醛发生羟甲基化,其产物在弱酸下不稳定,继续向树脂化方向发展,认为胶合强度值出现极值可能是由于在 $n_F/n_{U_2}>1.5$ 前,加入的尿素量较少,可以生成部分二羟甲基脲及其缩聚产物,使生成物羟甲基含量和相对平均摩尔质量都得到提高,有利于 UFRA 固化后内聚强度提高及与被胶合材料界面吸附力的提高;而随着第2次加入尿素量的增加, n_F/n_{U_2} 值进一步降低,难以形成起关键作用的二羟甲基脲,使缩聚产物内聚力下降,从而导致胶合强度值降低。

3 结论

强酸工艺合成的 UFRA 其胶合强度与 n_F/n_{U_1} 和 n_F/n_{U_2} 关系密切。特性粘度分析和 VPO 测量均证实:随 n_F/n_{U_1} 降低,UFRA 以线性增长为主的相对平均摩尔质量提高,胶合木材时的胶合强度提高;强酸下虽有可能形成分子内环,但对胶合强度的影响不显著。 $n_F/n_{U_2}=1.5$ 时,UFRA 对木材的胶合强度最

高。在试验范围内, $n_F/n_{U_1}=2.6$ 、 $n_F/n_{U_2}=1.5$ 、甲醛与尿素总物质量比为 1.2 可得到最好的胶合强度。

参考文献:

- [1] 黄泽恩,孙振鸾.脲醛树脂模型化合物的水解[J].木材工业,1992,6(10):19.
- [2] GU J Y, HIGUCHI MITSUO. Synthetic conditions and chemical structures of urea—formaldehyde resins I: Properties of the resins synthesized by three different procedures[J]. 木材学会志(日),1995,41(12):1115—1121.
- [3] LEVENDIS D, PIZZI A. The correlation of strength and formaldehyde emission with the Crystalline/Amorphous structure of UF resins[J]. Holzforschung, 1992, 46(2):263—269.
- [4] GU J Y, HIGUCHI MITSUO. Synthetic conditions and chemical structures of urea—formaldehyde resins II: Synthetic procedures involving a condensation step under strongly acidic conditions and the properties of the resins obtained[J]. 木材学会志(日),1996,42(2):149—156.
- [5] 高振忠,王晓波,孙瑾等.低毒脲醛树脂胶粘剂的合成[J].华南农业大学学报(自然科学版),2002,23(2):86—87.

Studies on the Glue Bond Strength of Low Toxicity Urea—Formaldehyde Adhesive Synthesized in Strong Acid

GAO Zhen-zhong^{1,2}, WANG Xiao-bo², SUN Jin², SHEN Jia-rui¹

(1 College of Materials Science and Eng., South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China;

2 College of Forestry, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The factors of influencing interal—bonding strength when using urea—formaldehyde resin adhesives (UFRA) synthesized in strong acid were studied with single factor tests, viscosity characteristics analysis and vapour pressure osmometer measuring. The optimal technological procedure for synthesizing UFRA in strong acid to get enhanced bond strength was worked out. It was found that strength—bond was closely related to the molar ratio between formaldehyde and urea in technology. The bond strength was improved and average molar quality rose when the molar ratio (n_F/n_{U_1}) between formaldehyde (F) to first—urea (U_1) was decreased. The UFRA was made so that bond strength was up to 1.19 MPa and free formaldehyde content was only 0.09% when n_F/n_{U_1} was 2.6, the molar ratio (n_F/n_{U_2}) between formaldehyde and urea (U_2)(added urea in strong acid and weak base) 1.5 and the molar ratio between formaldehyde and urea (total urea) 1.2.

Key words: urea—formaldehyde resin; adhesive; strong acid; low formaldehyde content; bond strength

【责任编辑 李晓卉】