

糠醛型脲醛树脂胶粘剂贮存稳定性研究

高振忠¹ 沈家瑞² 王晓波¹

(1 华南农业大学林学院, 广州, 510642; 2 华南理工大学材料学院)

摘要 用 FTIR、DSC 和动力学粘度测量的方法对糠醛型脲醛树脂胶粘剂结构及贮存期间稳定性进行了研究。得出了糠醛型脲醛树脂胶粘剂的贮存条件及其对贮存稳定性影响的规律。结果表明: 糠醛型脲醛树脂存在较多的 URON 环, 所需固化温度较低; 环境温度为 40 ℃, 胶液的 pH 值为 8.5 时, 树脂的稳定性能较好, 贮存期较长, 达 30 d 以上。

关键词 FTIR 分析; DSC 分析; 糠醛合成工艺; 脲醛树脂; 贮存稳定性

中图分类号 TQ 433.431

脲醛树脂胶粘剂是木材工业中重要的胶粘剂品种之一。随着脲醛树脂合成机理的研究和糠醛理论的发展, 已可在这一理论的指导下合成出糠醛型脲醛树脂胶粘剂。在这种理论指导下合成出的糠醛型脲醛树脂胶粘剂有着游离甲醛含量及散发量低(Myers, 1982), 平均相对分子质量大, 胶合强度较高, 耐水性较好, 特别是作为薄木贴面胶粘剂, 相同条件下, 具有不透胶、不咬底等一系列优点, 有广泛的应用和发展前景, 已开始进行研究(Gu, 1995)。贮存稳定性差是脲醛树脂胶粘剂的最大缺点之一, 对这一新型胶粘剂结构及贮存条件对稳定性的影响进行研究, 找出贮存条件与其贮存稳定性间关系的规律, 了解结构与性能的关系, 对于这一新型胶粘剂在生产中的开发应用, 指导生产实践具有重要的意义。

1 材料与方法

所用合成原料均为分析纯试剂。树脂胶性能的检测按 GB/T 1 4074.1~1 4074.18-93 进行; 粘度的测定用 NDF-1 型旋转粘度计; pH 值的测定用 15 型酸度计。树脂液外观为乳白色液体; 固体质量分数为 52.98%; 粘度为 75 mPa·s; 游离甲醛质量分数为 0.25%。脲醛树脂胶粘剂采用糠醛工艺在实验室中合成。DSC(differential scanning calorimetry)分析在 DuPont 1 090 热分析仪上进行。FTIR(fourier transform infrared spectrometer)分析在 PERKIN-ELMER 1 700 红外分析仪上进行。

取刚生产出的脲醛树脂试样 35 瓶, 每 5 瓶为一组并编号码 1~5, 共 7 组。用碱性试剂调每组的 pH 值均为 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10 作为初始 pH 值。把试样在室温下放置 48 h, 各组 pH 值均有所下降, 以 7.0 为基准, 0.5 为一个档次, 调每组中各样品的 pH 值, 得到用来测试的试样。试样均放在恒温干燥箱中贮存, 贮存温度为 40 ℃, 每 24 h 测试其粘度。每隔 5 d 测试 pH 值的变化, 测试均于 20 ℃条件下进行。DSC 分析的样品是采用糠醛工艺合成 3 d 后取出的胶样, 碱酸碱工艺合成的试样同时在实验室合成。为不使水份的挥发影响测量的结果, 将样品封闭在样品盒内, 在高压下进行 DSC 分析(陶德辉, 1986)。FTIR 分析前, 先将样品在温

1998-09-22 收稿 高振忠, 男, 36 岁, 讲师, 硕士

度 -20 ℃ 的冰箱中冻干 3 个月,然后用 KBr 压片法进行 FTIR 分析.同时用碱酸碱工艺合成的树脂进行对比试验.

2 结果与分析

2.1 DSC 与 FTIR 试验

FTIR 分析表明,2 种树脂在结构组成上有着较明显的不同.糠醛型工艺合成树脂 URON(见图 1),环的摩尔分数最高为 26.11%,而碱酸碱型工艺合成的树脂测得的这一数值为 2.98% (Noskova,1978),可能由于这一结构含量的差别导致了二者在性能上的不同.DSC 分析表明,在 30~170 ℃ 的温度范围内,二者各出现了一个放热峰,糠醛工艺合成的脲醛树脂放热峰顶温度为 75.3 ℃,放热量为 43.9 J/g.而碱酸碱工艺合成的脲醛树脂放峰顶的温度为 88.6 ℃,放热量为 86.9 J/g.说明前者反应更加完全、固化更容易.

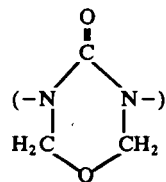


图 1 URON 环

2.2 脲醛树脂动力学粘度随时间的变化

测量脲醛树脂在贮存过程中粘度变化,可以间接地了解脲醛树脂的稳定性,贮存过程中粘度变化大,则其贮存稳定性差;若粘度变化小,则说明贮存稳定性好.本文采用测每个试样的动力学粘度的办法,并对虽然终止反应时 pH 值不同,而后期调整中 pH 值相同的试样所测得的动力学粘度进行平均,取平均值作为时间的函数并作图来研究脲醛树脂的贮存稳定性(见图 2).可见脲醛树脂在贮存期内粘度随时间的延长而增加,其增加幅度则随时间延长而迅速增加,直到胶液出现沉淀或凝胶.在贮存期间 pH 值对稳定性的影响较大,图中的曲线上每一个峰代表着某一初始 pH 值不同的单个样品粘度急剧增大,到难以测量,以至于出现凝胶,使某一 pH 值下的平均动力学粘度出现异常增大,在剔出该样品后,平均动力学粘度恢复正常所出现的现象.试验得出,初期 pH 值为 7.0,调整后 pH 值为 8.5 的样品有着较好的贮存稳定性.在 40 ℃ 的温度下,可存放 30 d 以上.同时也说明这种树脂胶粘剂在较高的温度下仍有较好的贮存稳定性.由初步的 FTIR 及 DSC 分析可知,这可能是由于 URON 环含量的增加所致.

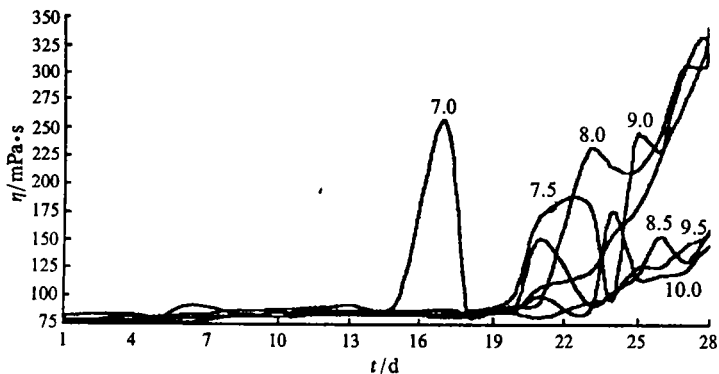


图 2 $\eta-t$ 曲线

2.3 脲醛树脂 pH 值随时间的变化

见图 3.由图 3 可见胶液 pH 值随贮存时间的延长而下降,pH 值较大的试样 pH 值下降较

快,结合对动力学粘度的观察可知,当试样 pH 值下降到 6.8 以下时,观察到胶液很容易产生沉淀或出现凝胶。无论调整后的 pH 值为多少,贮存初期的 pH 值下降较快,但对动力学粘度影响较小,后期虽 pH 值下降较少,但对动力学粘度有着显著的影响。该树脂在 pH 值低于 6.8 时及不稳定,在 pH 值高于 7.5 时较为稳定。但在贮存过程中介质 pH 值高于 9.0 时虽粘度变化较小,却易产生分层和沉淀。

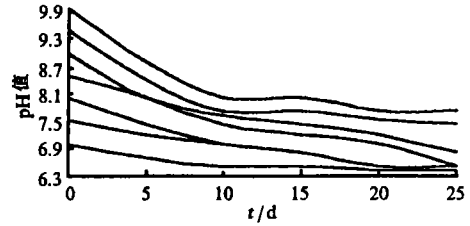


图3 pH值-t曲线

3 结论

经过对具有不同 pH 值试样在贮存过程中动力学粘度测量及对这种树脂所进行的 DSC 和 FTIR 分析可以得出,这种新型脲醛树脂胶粘剂具有较多的 URON 环结构并影响着树脂在贮存过程中的稳定性能。在贮存介质 pH 值为 8.5 时不易凝胶。高 pH 值下易使胶粘剂出现沉淀、分层。以初始终点 pH 值为 7.0,48 h 后调整 pH 值为 8.5 具有较高的贮存稳定性;这种胶粘剂在介质 pH 值为 6.8 以下时极易凝胶。

参 考 文 献

- 陶德辉. 1986. 酚醛树脂的热性能分析. 林产化学与工业,6(3),33
 Gu Jiyou. 1995. Synthetic conditions and chemical structures of urea-formaldehyde resins I:—Properties of the resins synthesized by three different procedures. 木材学会志,41(12):115~1121
 Myers G E. 1982. Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins. Wood Science, 15(2): 127~138
 Noskova M P, Kondratov O I, Pshenitsyna V P. 1978. Calculation and interpretation of the vibrational spectrum of the Uron molecule. Zh Prikl Spektrosk, 29(2):361~363

Study on the Stability of the Uron Type Urea-Formaldehyde Resins During Storage

Gao Zhenzhong¹ Shen Jiarui² Wang Xiaobo¹

(1 College of Forestry, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642;

2 College of Material, South China Sci. and Tech. Univ.)

Abstracts The structure and the stability during storage of the uron type urea-formaldehyde resin adhesive was studied with dynamics viscosity measure and the FTIR and DSC analysis. The relation between requirements during storing and stability was got. The results show that the urea-formaldehyde resins of the uron type contain more uron rings; the curing temperature is rather low; the resins could be stored for more than 30 days with good stability under the conditions of 40 °C ambient temperature and a pH value of 8.5.

Key words FTIR analysis; DSC analysis; synthesis technology of uron; urea formaldehyde resins; stability

【责任编辑 柴 焯】