

提高脲醛树脂胶粘剂耐水性的研究^{*}

常君成¹, 汪玉秀², 王新爱², 冯德君¹

(1 西北农林科技大学 机械与电子工程学院; 2 生命科学学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 研究旨在筛选提高脲醛树脂胶粘剂耐水性的最佳改性物质。采用在合成脲醛树脂时, 加入改性物质使之产生共聚体, 从而提高脲醛树脂胶粘剂的耐水性。结果表明, 加入三聚氰胺或三聚氰胺加聚乙烯醇改性的脲醛树脂胶粘剂, 耐水性提高较大。

[关键词] 脲醛树脂胶粘剂; 耐水性; 三聚氰胺; 聚乙烯醇

[中图分类号] TQ 433.4⁺ 31

[文献标识码] A **[文章编号]** 1671-9387 (2002) 06-0215-04

脲醛树脂胶粘剂制造简单, 固化后胶层无色, 工艺性能好, 并有较好的胶合性能, 因而成为人造板工业的主要用胶品种。据统计^[1~3], 我国人造板工业的胶粘剂, 脲醛树脂胶粘剂占总量的68%~74%。脲醛树脂胶粘剂的质量直接影响人造板产品的质量与销路。与酚醛树脂及三聚氰胺树脂胶粘剂相比, 脲醛树脂胶粘剂由于树脂固化后, 结构中尚存有亲水性的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和易水解的 $-\text{CONH}-$ 基团^[4], 因而耐水性较差, 在使用中受到一定限制。因此, 在脲醛树脂合成过程中加入改性物质^[5,6], 通过共聚、混溶的方法, 从分子内部改进其结构, 可使树脂耐水性得到改善。本研究采用在合成脲醛树脂过程中加入三聚氰胺等不同改性剂, 并用不同摩尔比, 对提高脲醛树脂胶粘剂的耐水性进行了比较研究。

1 材料和方法

1.1 材料

尿素(工业品, 四川化工总厂产)、甲醛溶液(工业品, 陕西省建筑木材厂购进)、三聚氰胺(化学纯)、聚乙烯醇(化学纯)、苯酚(化学纯)、间苯二酚(化学纯)。

1.2 合成工艺

1.2.1 尿素与甲醛的摩尔比及反应各阶段pH的控制 尿素与甲醛的摩尔比分别采用1:1.20; 1:1.40和1:1.70。树脂合成采用碱—酸—碱反应路线。在制备过程中, 羟甲基化反应与次甲基化反应在很大程度上依赖于pH值的控制, 同时又与尿素和甲醛的摩尔比密切相关, 特别在酸性缩聚阶段,

摩尔比高时pH值可低些, 反之可高些。因此pH值调节非常重要。按树脂合成反应路线, pH值分3个阶段进行调节: 反应第1阶段在弱碱条件下进行, 反应起始pH值控制在8.0~8.4; 第2阶段在弱酸条件下进行, 反应起始pH值在5.1~5.4; 第3阶段在弱碱条件下进行, 反应起始pH值在7~8。

1.2.2 尿素加入时间和用量 加入尿素时间和用量的合理调配, 能有效地控制树脂的聚合度, 与树脂的质量关系密切。在反应中, 充分保证酸性反应时间十分必要, 因为亚甲基键是在酸性条件下形成的, 树脂中必须有足够的亚甲基键才能保证树脂的聚合度。此外, 分批加入尿素有利于羟甲基脲之间形成亚甲基键, 并控制反应速度, 对降低树脂中游离醛的含量也有利。根据反应路线, 用稀盐酸和稀氨水分3个阶段调节pH值, 尿素也分3次加入。第1次加入总量的50%, 第2次加入总量的45%, 第3次加入总量的5%。

1.2.3 加入改性物质时间及用量 根据各改性物质反应条件, 苯酚、间苯二酚、三聚氰胺在第1阶段反应过程中加入, 聚乙烯醇(水解度为92%~98%, 平均聚合度为300)在第2阶段反应过程中加入。

苯酚加入量占尿素总量的5%, 间苯二酚、三聚氰胺、聚乙烯醇加入量均占尿素总量的2%。

1.2.4 树脂制备工艺 将配方中的甲醛加入三口瓶中, 在搅拌下加入碱, 调pH值为8.0左右, 加入第1批尿素, 反应温度为85℃, 反应时间30~40 min。

^{*} [收稿日期] 2001-12-27

[作者简介] 常君成(1962-), 男, 陕西眉县人, 讲师, 主要从事涂料、胶料、木材改性的研究。

加酸 (用稀盐酸) 调 pH 值为 5.0 左右, 加入第 2 批尿素, 反应温度为 $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$, 保温 40~60 min。达到所需粘度时, 用碱调 pH 值为 7~8, 加入第 3 批尿素, 反应 10~20 min, 调 pH 值为中性或微碱性, 冷却到 40℃ 以下放料。

树脂生产周期约 3 h。

1.3 胶粘剂性能测试

1.3.1 粘度测定 将树脂冷却至 20℃, 用涂 4 杯粘度计测其粘度。

1.3.2 游离甲醛含量测定 按中华人民共和国林业部标准 LY 238—83 测定。

1.3.3 固体含量测定 按中华人民共和国专业标准 ZBG 39001—85 方法测定。

1.3.4 胶合强度测定 按中华人民共和国专业标

准 ZBG 39001—85 方法测定。胶合试件为杨木, 在树脂中加入树脂重量 1% 的氯化铵 (化学纯) 作固化剂。

1.3.5 树脂水解反应活化能 在 50 和 100℃ 下, 将固化后的树脂放入 pH 为 5~6 的水中水解, 每隔 3 h 测定其固化后的固体含量 C_t 。据此求得反应速率 v_t , 作 v_t-C_t 图得其斜率即为酸性水解速率常数。根据阿累尼乌斯的推导式可求出树脂水解的活化能。

2 结果与分析

2.1 粘度分析

由表 1 可得, 随着尿素与甲醛摩尔比的增加, 树脂的粘度变小。

表 1 加入不同改性物质对树脂粘度的影响

Table 1 Influence of adding different modified materials on resin viscosity

胶种 Glue kind	尿素与甲醛摩尔比 U:F Mole ratio of urea and formaldehyde is U:F						外观 Appearance
	1	1.20	1	1.40	1	1.70	
对照 Control	17.0	16.7	14.8				乳白色 Milky white
三聚氰胺改性 Melamine	30.0	21.9	18.5				乳白色 Milky white
聚乙烯醇改性 Polyvinyl alcohol	26.0	29.3	19.8				乳白色 Milky white
苯酚改性 Phenol	17.4	19.5	22.8				红褐色 Red brown
间苯二酚改性 Resorcinol	39.4	14.2	14.2				红褐色 Red brown
苯酚+三聚氰胺改性 Phenol+Melamine	17.3	27.0	14.7				红褐色 Red brown
聚乙烯醇+三聚氰胺改性 Polyvinyl alcohol+Melamine	25.2	22.5	29.9				乳白色 Milky white
聚乙烯醇+间苯二酚改性 Polyvinyl alcohol+Resorcinol	25.0	19.6	15.0				乳白色 Milky white
间苯二酚+三聚氰胺改性 Resorcinol+Melamine	18.0	15.2	13.8				红褐色 Red brown

2.2 游离甲醛含量分析

游离甲醛含量增大。

由表 2 可得, 随着尿素与甲醛摩尔比的增加, 游

表 2 加入不同改性物质对游离甲醛含量的影响

Table 2 Influence of adding different modified materials on free formaldehyde

mg/g

胶种 Glue kind	尿素与甲醛摩尔比 U:F Mole ratio of urea and formaldehyde is U:F						外观 Appearance
	1	1.20	1	1.40	1	1.70	
对照 Control	3.2	4.7	12.0				乳白色 Milky white
三聚氰胺改性 Melamine	3.4	4.3	11.4				乳白色 Milky white
聚乙烯醇改性 Polyvinyl alcohol	2.5	4.0	10.0				乳白色 Milky white
苯酚改性 Phenol	1.4	4.9	13.4				红褐色 Red brown
间苯二酚改性 Resorcinol	0.2	6.8	7.5				红褐色 Red brown
苯酚+三聚氰胺改性 Phenol+Melamine	0.3	8.1	14.0				红褐色 Red brown
聚乙烯醇+三聚氰胺改性 Polyvinyl alcohol+Melamine	1.0	5.1	11.0				乳白色 Milky white
聚乙烯醇+间苯二酚改性 Polyvinyl alcohol+Resorcinol	2.7	4.7	14.1				乳白色 Milky white
间苯二酚+三聚氰胺改性 Resorcinol+Melamine	0.3	4.1	11.7				红褐色 Red brown

2.3 固体含量分析

由表 3 可得, 树脂的固体含量大都在 450 mg/g 左右, 随着尿素与甲醛摩尔比的下降而增加。

2.4 胶合强度与耐水性

(1) 由表 4 可见, 加入不同改性物质, 对提高

脲醛树脂胶耐水性的程度显然不同, 加入间苯二酚与三聚氰胺改性的脲醛树脂胶, 耐水性提高程度最大, 其后依次是聚乙烯醇加三聚氰胺、三聚氰胺、聚乙烯醇、间苯二酚、苯酚、聚乙烯醇加间苯二酚、苯酚加三聚氰胺改性的脲醛树脂胶。

(2) 由表 4 还可见, 加入各种改性物质后, 脲醛树脂胶粘剂的胶合强度大都不同程度有所提高, 但以三聚氰胺及三聚氰胺加聚乙烯醇改性效果最佳。

(3) 表 4 结果还表明, 随着尿素与甲醛摩尔比

的降低, 脲醛树脂胶粘剂的耐水性有所提高。这是因为低摩尔比游离羟甲基含量比高摩尔比游离羟甲基含量少的缘故。另外, 从试验结果可以看出, 随着尿素与甲醛摩尔比降低, 脲醛树脂胶粘剂的胶合强度有所下降。

表 3 加入不同改性物质对树脂固体含量的影响

Table 3 Influence of adding different trans-chemicals on resin solid content										mg/g	
胶种 Glue kind	尿素与甲醛摩尔比 U F Mole ratio of urea and formaldehyde is U F									外观 Appearance	
	1 1 20			1 1 40			1 1 70				
对照 Control				457			452			433	乳白色 Milky white
三聚氰胺改性 Melamine				490			451			437	乳白色 Milky white
聚乙烯醇改性 Polyvinyl alcohol				469			492			436	乳白色 Milky white
苯酚改性 Phenol				478			493			463	红褐色 Red brown
间苯二酚改性 Resorcinol				485			496			453	红褐色 Red brown
苯酚+ 三聚氰胺改性 Phenol+ Melamine				481			494			410	红褐色 Red brown
聚乙烯醇+ 三聚氰胺改性 Polyvinyl alcohol+ Melamine				476			485			425	乳白色 Milky white
聚乙烯醇+ 间苯二酚改性 Polyvinyl alcohol+ Resorcinol				461			491			461	乳白色 Milky white
间苯二酚+ 三聚氰胺改性 Resorcinol+ Melamine				493			477			420	红褐色 Red brown

表 4 加入不同改性物质对树脂胶合强度的影响

Table 4		Influence of adding different trans-chemicals on kind intensity of resin																				kg/cm ²				
胶种 Glue kind	干状胶合 Dry bind												63 水浸 3 h soak in water 3 h								降低百分数/% Reduce PC of bind intensity					
	1	1	20	1	1	40	1	1	70	1	1	20	1	1	40	1	1	70	1	1	20	1	1	40	1	1
对照 Control	20	19		25	06		31	23		14	11		14	77		16	54		30	11		41	06		47	06
三聚氰胺改性 Melamine	35	18		30	20		42	58		19	18		24	50		28	96		17	06		18	90		31	99
聚乙烯醇改性 Polyvinyl alcohol	23	69		25	20		25	66		17	84		17	66		20	97		24	70		29	92		18	31
苯酚改性 Phenol	36	17		33	44		43	14		27	20		23	40		26	88		24	80		30	02		37	74
间苯二酚改性 Resorcinol	20	48		27	60		31	87		15	26		21	42		23	98		26	80		22	36		44	80
苯酚+ 三聚氰胺改性 Phenol+ Melamine	21	39		38	90		44	27		16	96		24	67		25	62		20	71		36	58		42	31
聚乙烯醇+ 三聚氰胺改性 Polyvinyl alcohol+ Melamine	23	49		36	20		36	19		18	86		29	20		30	96		19	71		19	33		14	70
聚乙烯醇+ 间苯二酚改性 Polyvinyl alcohol+ Resorcinol	25	47		26	38		27	85		18	27		17	12		17	24		28	27		35	10		38	10
间苯二酚+ 三聚氰胺改性 Resorcinol+ Melamine	18	84		30	18		41	06		30	11		25	52		33	59		8	30		16	50		18	20

2 5 树脂水解反应活化能比较

由表 5 可知, 加入不同改性物质, 使各脲醛树脂

脂胶的活化能得到了不同程度的提高。活化能大, 树脂水解反应速率就小, 即耐水性大。

表 5 加入不同改性物质对树脂水解反应活化能影响

Table 5 Influence of adding different modified materials on resin hydrolysis reaction activation energy				
胶种 Glue kind	水解反应速率常数/ m in^{-1} Rate constant of hydrolysis reaction			
	50		100	
			活化能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
对照 Control	4	10×10^{-2}	1	43 71.4
三聚氰胺改性 Melamine	8	13×10^{-5}	0	042.8 126
聚乙烯醇改性 Polyvinyl alcohol	3	66×10^{-3}	0	375 93.1
苯酚改性 Phenol	3	71×10^{-2}	1	52 74.7
间苯二酚改性 Resorcinol	4	89×10^{-2}	1	21 79.2
苯酚+ 三聚氰胺改性 Phenol+ Melamine	4	23×10^{-2}	2	17 86.6
聚乙烯醇+ 三聚氰胺改性 Polyvinyl alcohol+ Melamine	2	98×10^{-4}	0	090.8 115
聚乙烯醇+ 间苯二酚改性 Polyvinyl alcohol+ Resorcinol	3	83×10^{-3}	0	284 86.6
间苯二酚+ 三聚氰胺改性 Resorcinol+ Melamine	3	68×10^{-3}	0	357 92.0

3 结论与讨论

(1) 外观为乳白色的脲醛树脂胶粘剂, 胶合木材时胶液固化后为无色, 不污染木材。外观为红褐色的脲醛树脂胶粘剂, 胶液固化后为红褐色, 对木材造成污染。因此, 提高脲醛树脂胶粘剂耐水性的最佳方法是加入三聚氰胺或聚乙烯醇加三聚氰胺进行改性。

(2) 加三聚氰胺或三聚氰胺加聚乙烯醇改性的脲醛树脂胶和酚醛树脂胶, 在 120 °C 下经规定时间固化后, 在 50~100 °C 下测得酸性水解常数, 据此求出树脂的活化能。脲醛树脂为 71.4 kJ/mol; 三

聚氰胺改性脲醛树脂为 126 kJ/mol; 三聚氰胺加聚乙烯醇改性脲醛树脂为 115 kJ/mol。酚醛树脂为 126 kJ/mol^[7]。树脂的水解活化能越大, 加水后分解的速度越慢。酚醛树脂的水解活化能大, 说明加水不易分解, 耐水性好。用三聚氰胺及三聚氰胺加聚乙烯醇改性的脲醛树脂胶水解活化能比脲醛树脂高得多, 因此耐水性有较大幅度的提高。

(3) 聚乙烯醇和三聚氰胺的加入量对树脂反应速度有很大影响, 加入量太多时, 树脂化反应迅速, 反应剧烈不易控制, 甚至导致凝胶事故。因此, 聚乙烯醇和三聚氰胺的加入量以不超过尿素总量的 2~6% 为宜。

[参考文献]

- [1] 吕时铎 我国人造板工业用胶粘剂的现状及发展趋势 [J]. 林产工业, 1989, (4): 4-7.
- [2] 王致禄 合成胶粘剂概况及其进展 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 徐寿华, 吴羽飞 MUF 树脂胶粘剂的研究 [J]. 南京林业大学学报, 1986, (4): 100-108.
- [4] 顾继友 胶粘剂与涂料 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1999.
- [5] 王惠忠 脲醛树脂胶粘剂改性的研究 [J]. 中国胶粘剂, 1995, 4 (6): 33-34.
- [6] 周忠义 影响聚醋酸乙烯树脂乳液粘度的因素及反应机理探讨 [J]. 中国胶粘剂, 1995, 4 (6): 22-25.
- [7] 夏志远 木材工业实用大全 (胶粘剂卷) [M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.

Study on raising water resistance of urea-formaldehyde resin adhesive

CHANG Jun-cheng¹, WANG Yu-xin², WANG Xin-ai², FENG De-jun¹

(1 College of Mechanics and Electronics; 2 College of Life Sciences, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Objective of this study is to choose best modified materials to raise the water resistance of UF resin adhesive. The method is to add modified material in synthesizing UF resin adhesive, let it produce copolymer, thus to raise the water resistance of UF resin adhesive. The result showed that the best 2 modifiers screened were melamine and melamine+ polyvinyl alcohol.

Key words: urea-formaldehyde (UF) resin adhesive; water resistance; melamine; polyvinyl alcohol