

研究与开发

棉秆/杨木混合比对 UF 树脂固化的影响

马红霞, 于文吉

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 通过差热扫描量热法(DSC), 分析固化剂加入量和棉秆/杨木的混合比例对 UF 树脂固化的影响。结果表明, 固化剂的加入对 UF 固化有明显作用, 但加入量大于 1.5% 后影响不再显著; 棉秆/杨木混合比例对 UF 起始固化影响不大, 但影响其后续固化——醚键断裂, 形成次甲基。棉秆/杨木比例为 4:0 时反应程度最高, 其次为 3:1, 0:4, 1:3, 2 种原料比例为 1:1 时反应程度最低。

关键词: 棉秆; 杨木; 混合比例; 差热分析(DSC); 脲醛树脂(UF); 固化

中图分类号: TS6; TQ433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2006)06-0011-03

Effect of Mixing Ratio of Cotton-stalk /Poplar on UF Resin Curing Process

MA Hong-xia, YU Wen-ji

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Using a differential scanning calorimeter (DSC), an experiment was conducted to determine how the curing process for UF resin could be influenced by adding NH_4Cl as a curing agent and various ratios of cotton-stalk to poplar fiber. Results showed that as the addition of NH_4Cl increased, up to a maximum of 1.5% (based on UF resin), the curing rate of UF resin continued to increase. The ratio of cotton stalk to poplar had less effect on the initial curing process for UF resin. However, as the curing process went on, the decomposition of the methylene-ether linkages to methylene-bridges increased. When the ratio of cotton-stalk to poplar was 4 : 0, the reaction rate was the highest; followed by 3 : 1, 0 : 4, 1 : 3, and the lowest was 1 : 1.

Key words: cotton-stalk; poplar; mixing ratio; DSC; UF resin; cure

热分析技术可直接跟踪化学及物理变化的热效应, 多用于研究合成树脂的酯化、固化、降解等反应并评价其胶合性能, 从而快速、简便地为胶黏剂配方和人造板热压工艺参数的确定提供依据。其中常用的方法有差示扫描量热法(DSC, Differential Scanning Calorimeter), 是在程序控制温度下, 测量输给样品和参比物之间的热量差与温度关系的一种技术。水町浩^[1]曾使用差热分析方法, 测定不同树种木粉存在的条件下, 不加固化剂时脲醛树脂(UF)固化反应的活化能, 以此判断树种对胶黏剂固化过程的影响; 郝丙

业等^[2]应用 DSC 研究了 UF 树脂、聚异氰酸酯(PMDI)以及两者混合后的加热固化过程等。

棉秆作为我国一种丰富的农业剩余物资源, 一直有待得到很好地利用, 尤其在新疆等规模化产棉区, 人们非常关心棉秆的出路问题。而利用棉秆代替部分木材用于人造板生产, 既可充分利用资源, 又可缓解我国木材原料供应紧张的状况, 发展前景良好。本文利用 DSC 热分析技术, 研究分析棉秆/杨木的混合比例对 UF 树脂固化过程的影响, 旨在为合理制定棉秆人造板生产工艺参数提供依据。

收稿日期: 2005-10-26; 修改稿: 2006-09-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)(2002AA245181)“木材(竹材)/农业剩余物纤维复合材料制造技术”。

作者简介: 马红霞(1981—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

1 材料和方法

1.1 试验材料及设备

棉秆和毛白杨 均来自河北徐水地区。首先将

棉秆(*Gossypium hirsutum* Linn.)和杨木(*Populus tomentosa*)两种原料进行刨片,然后将两种刨片分别以4:0、3:1、1:1、1:3、0:4等5种比例混合,再热磨成纤维,并干燥至含水率10%左右。表1列出了5种混合比例原料的pH值和缓冲容量。

表1 棉秆/杨木混合纤维的pH值、缓冲容量

Tab.1 pH value and buffer capacity of mixed cotton stalk /poplar fiber

棉秆/杨木 混和比例	pH 值	酸缓冲容量/ mmol	碱缓冲容量/ mmol
4:0	5.10	0.913	0.808
3:1	5.17	0.913	0.796
1:1	5.26	0.693	0.580
1:3	5.30	0.860	0.787
0:4	5.42	0.868	0.813

胶黏剂 为三聚氰胺改性UF树脂,购于北京木材厂。固体含量(56±1)%,黏度12~14 s(涂4杯,20℃),固化时间90~120 s,pH值8.2~8.8,游离醛0.15%。

固化剂 氯化铵(NH₄Cl)粉末,分析纯。

试验仪器 DSC-60 热流型差示扫描量热仪,日本岛津公司制造。

1.2 试验设计

- 1) 将固化剂NH₄Cl粉末分别以1%、1.5%、2%和3%(以胶黏剂的固体含量计算)的比例,加入到UF树脂中,考察加入量对UF树脂固化反应过程的影响。
- 2) 将5种不同混合比例的原料木粉分别与UF树脂以1:10的比例混合,放置24 h后,在混合液中加入1.5%的NH₄Cl粉末,比较棉秆和杨木混合比对UF树脂固化的影响。

2 结果与分析

2.1 固化剂用量对UF树脂固化过程的影响

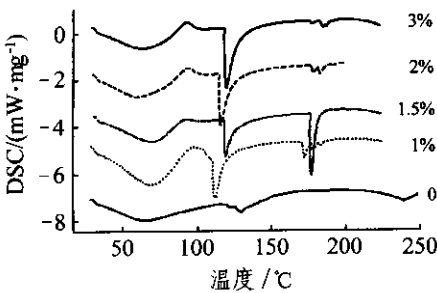


图1 固化剂加入量对UF树脂固化过程的影响

Fig.1 Effect of addition of NH₄Cl on UF resin curing process

图1是UF树脂在不同固化剂加入量条件下的DSC曲线。从中可以明显看出,加入固化剂后,DSC曲线中出现了明显的放热峰,表明UF树脂发生了固化反应。根据Chow等^[3]的研究结果,认为是羟甲基之间以及羟甲基与胺基上的氢相互缩合,形成了亚甲基键和醚键。由此说明,固化剂的加入对UF树脂的固化有明显促进作用。

从试验现象中也观察到,不加固化剂,固化后的胶黏剂呈蜂窝状结构,而加入固化剂后该结构则不会出现。这是由于不加固化剂条件下,当加热温度达到UF树脂中甲醛及一些小分子物质的蒸发温度时,胶黏剂内部结构尚未完全交联,仍处于塑性状态,而挥发物质的蒸发,导致了固化后的胶黏剂出现蜂窝状结构;加入固化剂后,胶黏剂固化速度加快,当温度达到甲醛等物质的蒸发温度时,胶黏剂内部已经具备足够的刚度,所以不再出现蜂窝状结构^[4]。

此外,曲线中还出现了3个吸热峰,其中第1个吸热峰与水分子蒸发有关;第2个吸热峰,根据Szesztay等人^[4]的研究,认为是亚甲基醚键断裂形成亚甲基的过程,同时从多聚甲醛热解试验得到的DSC曲线来看,亚甲基醚键断裂形成的亚甲基的放热峰大概在120~130℃之间,因此,该位置吸热峰还应包括一部分水和游离甲醛等小分子液体的蒸发;第3个吸热峰的出现,表明胶黏剂出现了降解现象,可能是亚甲基键发生断裂所致^[4],上述分析结果与Steiner等^[5]通过扭辨分析得出的结论一致。试验中相对刚度曲线在100℃前出现了小峰,因此断定,该温度范围内UF树脂发生了初步的固化反应,分子链增长、交联,并使树脂由液态转化成固态,呈现出一定的硬度和强度;随着温度的继续上升,亚甲基醚键会向更稳定的亚甲基键转化,转化过程中化学键重排,小分子逸出,引起刚度下降以及强度的不确定;最后随着亚甲基键的增强,强度、刚度上升达到恒定,通过该步反应,UF固化的稳定性进一步增强^[5]。

表2是DSC曲线中各个吸热、放热峰出现时对应的温度。从表中可以看出,固化剂加入量为1%

表2 不同固化剂加入量时DSC曲线吸热、放热峰位置

Tab.2 Endothermic / exothermic peaks on DSC curves of UF resin with respect to NH₄Cl additions

固化剂 加入量/%	吸热峰1/ ℃	放热 峰/℃	吸热峰2/ ℃	吸热峰3/ ℃	样品 量/mg
0	66.2	—	128.72	—	5.7
1.0	68.81	97.71	111.72	172.08	5.9
1.5	68.80	92.41	118.60	176.61	7.3
2.0	62.98	93.57	114.52	179.34	7.6
3.0	68.31	93.56	119.56	178.66	6.2

时,曲线在 97.71℃处出现放热峰;当加入量增加到 1.5%时,固化温度降低到 92.41℃;继续增加固化剂的量对固化温度的影响不再增大。因此,本试验确定,固化剂加入量 1.5%为最大有效值,放热峰峰值温度降低并趋于稳定,胶黏剂反应速率达到最大,与以往的研究结果一致^[6]。

2.2 棉秆/杨木混合比对 UF 树脂固化的影响

表 3 不同棉秆/杨木混合比时 DSC 曲线的吸热、放热峰位置
Tab. 3 Endothermic/exothermic peaks on DSC curves of UF resin with respect to mixing ratio of cotton stalk to poplar fiber

棉秆/杨木 混和比例	吸热峰 1/ ℃	放热 峰/℃	吸热峰 2/ ℃	吸热峰 3/ ℃	样品 量/mg
4:0	69.92	94.84	113.26	129.36	9.3
3:1	62.23	96.29	112.64	126.58	7.2
1:1	64.93	94.32	112.25	114.59	7.6
1:3	71.09	94.46	112.68	119.32	6.9
0:4	69.72	93.55	113.57	121.68	7.4

将不同混合比例的棉秆/杨木木粉在 UF 树脂中浸泡 24 h 后,加入一定量的 NH₄Cl 粉末,比较原料混合比对 UF 树脂固化的影响。从表 3 可以看出,5 种混合比的木粉 DSC 曲线中,第 1 个放热峰的温度均在 94℃左右,说明原料的混合比对 UF 树脂的初始固化影响不显著;同样在 112℃左右,都出现了第 2 个吸热峰,均为一部分水分子、游离醛等液体小分子蒸发引起;在 5 种比例混合原料的 DSC 曲线中,125℃左右还存在一个吸收峰,根据前面的分析结果,应为胶黏剂的醚键断裂形成亚甲基键的过程所致。因为该吸热峰由几个反应共同引起,其出现时的温度越低,放热峰中游离甲醛和水分吸收的热量所占比例越大,醚键断裂形成亚甲基的数目就越少,胶黏剂固化程度亦越不完全。

从图 2 和表 3 可以看到,棉秆/杨木纤维比例为 4:0 时,第 3 个吸热峰出现的位置温度最高,其余依次为 3:1、0:4、1:3 的情况。表明棉秆/杨木原料

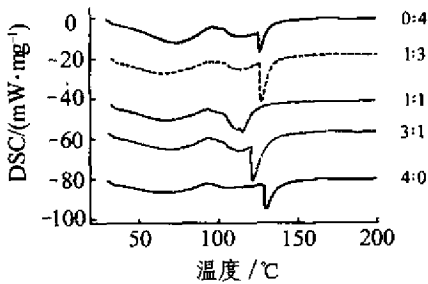


图 2 棉秆/杨木混合比与 UF 树脂混合液的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of UF resin corresponding to mixing ratios of cotton stalk to poplar

混合比例对 UF 的固化有一定影响,树脂的固化程度以全棉秆原料时最好,其次为:75%的棉秆含量、全杨木、以及 25%棉秆含量。原料混合比例为 1:1 时,即原料中棉秆含量为 50%时,第 3 个吸热峰出现的位置温度最低。醚键断裂形成亚甲基键的反应相对较少,胶黏剂固化程度较低。其原因可能与在杨木和棉秆混合过程中,某些化学成分之间发生了反应有关。从表 1 的原料酸缓冲容量测定结果也反应出,棉秆/杨木混合原料酸缓冲容量的大小顺序为:4:0>3:1>0:4>1:3>1:1,与 DSC 曲线中第 3 个峰出现的位置规律相似。一般而言,原料的酸缓冲容量越大,越有利于 UF 的固化。但 UF 固化过程中,醚键断裂形成亚甲基键是否与原料的酸缓冲容量有关,有待进一步研究。

从上述试验变化趋势可以看出,相对于杨木,棉秆更有利于 UF 的固化。

3 结论

1) 无论从 DSC 曲线,还是反应过程中的现象,均反应出,随着固化剂加入量的增加,树脂固化速度有所增加;但当加入量达到 1.5%后,对树脂固化速度的促进作用差异不大。

2) 棉秆/杨木混合比对 UF 树脂初始固化影响不大,但随着胶黏剂的固化进程,醚键断裂形成亚甲基键,UF 稳定性增强。在这一转变过程中,棉秆/杨木纤维混合比为 4:0(即纯棉秆纤维)时,UF 树脂的转变程度最大,其他依次是比例为:3:1、0:4、1:3 的情况,当棉秆/杨木 1:1 混合时,转变程度最低。

参考文献:

[1] HIROSHI M. Activation energy of the curing reaction of urea resin in the presence of wood[J]. Wood science, 1973, 6(1): 14-18.
[2] 郝丙业, 刘正添. 应用 DSC 研究脲醛树脂胶和异氰酸酯胶混合液的固化过程[J]. 木材工业, 1993, 7(2): 2-6.
[3] CHOW S Z. Thermal analysis of liquid phenol-formaldehyde resin curing[J]. Holzforschung, 1972, 26(6): 229-232.
[4] SZESZTAY M, László-Hedvig Z. DSC Application for Characterization of Urea/Formaldehyde Condensates[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 1993, 51(5): 297-300.
[5] STEINER P R, WARREN S R. Behavior of urea-formaldehyde wood adhesives during early stages of cure[J]. Forest products journal, 1987, 37(1): 20-22.
[6] 刘若工. 应用 DSC 方法对脲醛树脂氯化铵固化反应的研究[J]. 木材工业, 1989, 3(3): 8-12.

(责任编辑 姜 征)