

氧化淀粉改性粉状脲醛树脂胶初探

钱建中

(湖州职业学院, 浙江湖州 313000)

摘要: 以 H_2O_2 为氧化剂制作氧化淀粉,并加入到脲醛树脂中,制备改性UF树脂。通过介绍改性UF制胶的机理、工艺及影响因素,及与常规脲醛树脂胶黏剂的性能对比,结果表明,改性UF树脂的胶合强度、耐水性、耐老化性均有明显提高,游离甲醛含量明显降低。

关键词: 氧化淀粉;脲醛树脂;改性;交联

中图分类号:TQ433 文献标识码:B 文章编号:1001-8654(2006)03-0041-03

Preliminary Study on Modifying Urea Formaldehyde Resin with Oxidized Starch

QIAN Jian-zhong

(Huzhou Vocational Technology College, Huzhou 313000, Zhejiang, China)

Abstract: A modified urea-formaldehyde resin was prepared with oxidized starch following treatment with H_2O_2 . The mechanisms of how to oxidize starch and compound it with UF resin were described in this paper. Factors that were analyzed, that had an effect on the modified resin, included the degree to which the starch is oxidized and the amount of available urea and formaldehyde. Compared with traditional urea formaldehyde resin, this modified resin showed superior bonding strength, better resistance to water, resistance to aging, and lower emission of free formaldehyde.

Key words: oxidized starch; urea-formaldehyde(UF); modification; inter-connection

脲醛树脂胶黏剂是竹木加工等行业广泛应用的一种胶黏剂,具有原料成本低、粘接强度高、固化时间短等优点;但也存在耐水性差、性脆、固化后胶层龟裂、释放游离甲醛等缺点。利用苯酚、聚乙烯醇、三聚氰胺等对脲醛树脂进行改性,可使脲醛树脂的性能有较大的改善,但生产成本增加;利用面粉改性的脲醛树脂胶其透明性和流动性差,不便施胶,且易凝胶;固化后胶层韧性增加,但耐水性和粘接强度改善效果不明显^[1]。

氧化淀粉带有较多的醛基及羧基,能与脲醛树脂的初期聚合物反应,生成缩醛及半缩醛结构,固化时形成有氧化淀粉参与交联的立体结构,从而可提高脲醛树脂胶黏剂的胶合强度、耐水性和耐老化性能。同时,氧化淀粉能与树脂中的游离甲醛结合,可减少游

离甲醛含量。为此,笔者进行了氧化淀粉改性脲醛树脂的初步研究。

1 试验方法

1.1 淀粉氧化机理

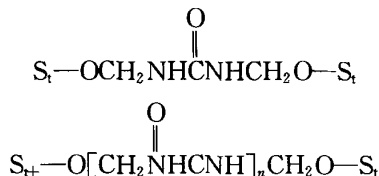
过氧化氢在碱性条件下生成活性氧,可使淀粉糖苷C2、C3、C4、C6键上的羟基氧化,也可使糖苷键氧化,从而在淀粉分子上引入大量羰基和羧基。而羰基和羧基在氧化淀粉与脲醛树脂混合后,能与脲醛树脂中存在的一羟甲基脲、二羟甲基脲及其低聚物反应生成半缩醛及缩醛结构,有利于提高胶黏剂的性能^[2]。

1.2 脲醛树脂(UF)合成机理

采用碱-酸-碱合成工艺:首先在微碱性介质中,甲醛与尿素的量比 >1 ,进行初期加成反应,生成一羟甲基脲、二羟甲基脲;然后在弱酸性介质中,一羟甲基脲、二羟甲基脲缩合成脲醛树脂低聚物;当浑浊点出现后立即调节pH值至7.0~8.0,防止缩聚反应过度^[3]。

1.3 氧化淀粉(S_t)与树脂交联

合成的 UF 树脂中,二羟甲基脲及低聚物与氧化淀粉结构中的醛基及羧基形成半缩醛及缩醛结构,形成具有淀粉参与的交联立体结构,其结构如下^[4]:



2 试验设备及主要原料

2.1 设备

50 L 立式反应釜,冷凝回流器,真空泵,真空烘箱,Lp5 喷雾干燥系统。

2.2 原料

甲醛(工业品,含量 37%),尿素(工业品,含量 96%),氨水(工业品),甲酸(工业品),玉米淀粉(工业品), H_2O_2 (工业品,含量 36.5%), NaOH (20%)。

2.3 合成工艺

1) 淀粉氧化 首先在原淀粉中加入 NaOH 溶液(淀粉量的 0.1%~1.2%)进行 20 min 左右的活化,目的是破坏淀粉分子间的氢键,使晶格间距离增加,以利于随后的氧化;接着加入 H_2O_2 溶液(淀粉量的 7%),充分搅拌后置于 60~65 °C 下反应 3~4 h;最后移入烘箱烘干,待冷却后研细备用。

2) UF 树脂合成 尿素与甲醛的量比为 n (尿素): n (甲醛)=1:1.35。投入甲醛,用氨水调 pH 值至 8.0~8.5,升温到 45 °C,加第一批尿素(约为总量的 70%),控制反应温度为 42~45 °C;保温 30~40 min 后加第二批尿素(总量的 25%),加热升温,使釜内物料在 20 min 内匀速升温至 90~95 °C,保温反应 30~40 min。加甲酸调 pH 值至 5.0~5.5,匀速降温至 60~65 °C,并随时观察胶液黏度的变化,当浑浊点出现后,用 NaOH 溶液回碱至 pH 为 7.0~8.0。最后加入剩余尿素,在 65 °C 下保温 30 min,冷却后备用。

3) 交联 将已烘干并研细的氧化淀粉与 UF 胶液混合,进行树脂改性。混合过程要搅拌均匀,保证交联反应充分完成,同时,控制釜内反应温度在 55~60 °C,反应时间为 30~60 min。最后冷却至 40 °C 出料备用。

4) 干燥 采用雾化器将胶液分散为雾滴,在喷雾干燥器内直接用热空气干燥雾滴,并采用旋转分离器将干燥介质分离,从而获得粉状胶产品。喷雾干燥的适宜进风温度为 180~200 °C,出风温度 90~100 °C。

3 结果与讨论

3.1 淀粉的氧化程度对 UF 树脂性能的影响

淀粉氧化程度越大,淀粉分子中羧基越多,得到的氧化淀粉分子越小,越容易与 UF 树脂低聚物结合;同时,淀粉羧基可以提高粘接强度。但氧化过度,淀粉分子太小,不能与 UF 树脂形成网状结构,链上保留较多的羟基不利于与 UF 树脂形成交联结构;而氧化不足,淀粉与树脂反应的半缩醛较少,粘接强度差。

淀粉 H_2O_2 水溶液干法氧化工艺中,影响淀粉氧化程度的主要因素是 H_2O_2 用量,衡量淀粉氧化程度的主要指标是羧基含量, H_2O_2 用量与羧基及对树脂性能的影响见表 1。

表 1 淀粉氧化的 H_2O_2 用量与 UF 树脂性能的关系

Tab. 1 Relationship between level of H_2O_2 and resin performance

H_2O_2 用量/%	羧基含量/%	游离甲醛含量/%	胶合强度/MPa	耐沸水时间/min
1	0.163	0.67	0.82	63
3	0.584	0.72	3.01	102
5	0.981	0.65	3.28	116
7	1.387	0.75	3.30	123
10	1.710	0.61	2.75	112

注 1:试验采用桦木为表、背板,杨木为芯板的胶合板,按 GB/T 14074.10-93 压制试件,并测定胶合强度值和耐沸水;

注 2:表中数据是 3 个试件的平均值;下表同。

从表 1 可看到,随着 H_2O_2 用量增加,淀粉中羧基含量增加,氧化程度加深,试样的胶合强度和耐沸水时间随 H_2O_2 用量增加而增加;随着 H_2O_2 用量继续增加,树脂性能又呈下降趋势。综合考虑性能成本等因素,确定 H_2O_2 最佳用量为 5%~7%。

3.2 氧化淀粉 S_t 添加量对 UF 树脂性能的影响

S_t 与 UF 树脂低聚物产生交联反应,并可与树脂中残留的游离甲醛结合,大大减少游离甲醛的含量;另一方面, S_t 充填于 UF 树脂的网状结构中,从而提高胶层韧性,并减少树脂固化时,收缩应力所产生的裂缝。 S_t 添加量与树脂性能的关系见表 2。

表 2 S_t 添加量与 UF 树脂性能的关系

Tab. 2 Relationship between level of oxidized starch and resin performance

S_t 添加量/(以固体含量计)/%	游离甲醛含量/%	胶合强度/MPa	耐沸水时间/min
5	0.68	2.87	83
10	0.45	2.94	102
15	0.28	3.15	118
20	0.26	3.32	125
25	0.23	3.54	122
30	0.21	3.21	106

从表 2 可以看出,随着 S_2 用量的增加,UF 树脂性能相应改善。 S_2 添加量 25%时,胶合强度最大,耐水性良好;而当 S_2 添加量为 30%时,胶合强度及耐水性性能均下降,同时发现喷雾干燥操作较为困难。综合考虑 S_2 的最佳添加量为 25%。

3.3 甲醛与尿素的量比对 UF 树脂性能影响

在其他条件不变的情况下,不同甲醛与尿素的量比对 UF 树脂性能的影响见表 3。

表 3 甲醛与尿素的量比与 UF 树脂性能的关系
Tab. 3 Relationship between ratio of formaldehyde to urea and resin performance

$n(\text{甲醛}) : n(\text{尿素})$	黏度/s(涂-4 杯,25℃)	固体含量/%	固化时间/s	游离甲醛含量/%
2.00 : 1	60	38	45	4.8
1.75 : 1	75	48	55	1.9
1.45 : 1	90	52	60	1.2
1.30 : 1	120	55	65	0.15
1.20 : 1	175	56	68	0.12
1.15 : 1	200	58	75	0.09

由表 3 可知,在量比为 2.0~1.3 : 1 范围内,游离甲醛含量随量比降低而快速减少,但小于 1.3 : 1 后,下降的幅度减慢。另外,量比在 1.3 : 1 以下时,树脂的黏度上升过高,会影响树脂的贮存稳定性,固化时间也延长。因此,适宜的甲醛与尿素的量比为 1.35 : 1。

3.4 交联反应条件对 UF 树脂性能的影响

S_2 与树脂低聚物反应生成的半缩醛结构越多,改性 UF 树脂的性能越好。低温条件下, S_2 分散于水中,淀粉与羟甲基脲的交联反应仅在淀粉颗粒表面进行。而 S_2 在糊化情况下,淀粉链充分伸展,有利于醛基与羟甲基脲的交联,因此,交联反应温度的提高有利于交联反应的进行。但温度过高,羟甲基脲缩聚反应速度进一步加快,宜导致低聚物聚合链过长,影响粉状 UF 树脂的胶合强度(见表 4)。

表 4 交联温度与胶合强度的关系
Tab. 4 Relationship between temperature and adhesion strength

交联温度/℃	胶合强度/MPa
40~45	2.76
46~50	2.82
51~55	3.01
56~60	3.28
61~65	3.30
66~70	3.19

从表 4 可看到,交联温度在 60℃左右时胶合强度达到最佳。由此确定交联反应温度为 55~60℃。

3.5 改性粉状 UF 树脂综合性能考察

根据本研究制定的工艺,合成改性粉状 UF 树脂,并配制成固体含量为 60%胶液,与常规 UF 树脂对比,按 GB/T 14074-93《木材胶粘剂及其树脂检验方法》进行检测,其各项指标见表 5。

表 5 改性 UF 树脂与常规 UF 树脂性能对比
Tab. 5 Comparison of performance between UF modified resin to traditional UF resin

指标名称	改性 UF 树脂	常规 UF 树脂
外观	乳白色均匀液体	乳白色均匀液体
黏度/s(涂-4 杯,25℃)	90~120	60~80
pH 值	7.65	7.5~8.0
固体含量/%	60.3	48.0
游离甲醛含量/%	0.65	1.0~2.0
固化时间/s	72	55
适用期/h	8.1	2.0

用改性的粉状 UF 树脂胶压制桦木为表、背板,杨木为芯板的胶合板,规格 1 220 mm×2 440 mm×5 mm,共压制 15 m³。测定结果显示,胶合强度值和甲醛释放量等指标均符合胶合板 E₁ 级产品要求。

4 结论

- 1) 用 7%的 H₂O₂,在温度 60~65℃氧化 3~4 h 所得的氧化淀粉,可用于 UF 树脂改性。
- 2) 树脂与氧化淀粉交联的最佳温度 55~60℃,氧化淀粉最佳用量是 25%。
- 3) 甲醛与尿素的量比 1.35 : 1 时,合成的 UF 树脂,与氧化淀粉进行交联,制得改性粉状 UF 树脂,游离甲醛含量小于 1%(亚硫酸钠法),胶合强度和耐水性能良好,使用方便。
- 4) 改性 UF 树脂胶压制的桦木胶合板,经测试符合胶合板 E₁ 级产品要求。

参考文献:

[1] 蒋弘,刘永澎. 胶粘剂制作 100 例[M]. 北京:科学技术出版社,2000:1-3.
[2] 邓宇. 淀粉化学品及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:106-107.
[3] 薛东. 低游离甲醛脲醛树脂的研制[J]. 化学与粘合,2003(6):317-318.
[4] 茹克亚·沙吾提. 脲醛树脂改性氧化淀粉的研究[J]. 喀什师范学院学报,2003,24(3):42-45.
[5] 秦梅,姜力夫,郁章玉,等. 环保型脲醛树脂胶的合成[J]. 中国胶粘剂,2003,12(4):27-28.