

脲醛树脂固化过程的动力学和模式

夏志远译

刨花板的使用性能多数由常用胶粘剂—脲醛树脂的固化程度所决定^[7]。

本研究的目的是探讨这类树脂固化的动力学和拟定固化过程的动力学模式。

根据树脂在80°与100℃热处理过程中羟甲基和游离醛含量的变化来研究固化的动力学。使用1%氯化铵(对于树脂量)作固化剂。羟甲基与游离醛的总量用碘量法测定^[8], 游离醛含量用亚硫酸钠法测定^[9]。

试验结果列于图1, 3。树脂中羟甲基含量(图1)随热处理时间增加而减少, 而游离醛含量(图3)开始时激烈增长^[1, 6], 在达到最大值后逐渐降低。温度由80°增高到100℃导致羟甲基和游离醛含量明显降低。

羟甲基和游离醛的反应级数由积分法确定。为此根据一级反应与二级反应的公式计算反应速度常数, 然后建立速度常数与处理时间的关系(图2, 4)。开始时羟甲基含量按一级反应减少, 而在第二和第三分钟以后相应地在100℃和80℃时按二级反应减少。游离醛含量在达到最大值以后按二级反应减少。根据曲线的斜率(图2, 4)计算羟甲基与游离醛含量变化的实验速度常数(见下页表)

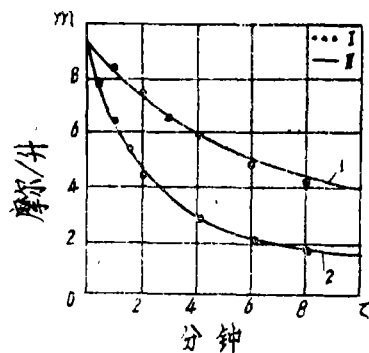


图1 脲醛树脂固化时不同处理时间羟甲基含量 m 的变化动力曲线

I—实验结果; II—计算机求得的结果

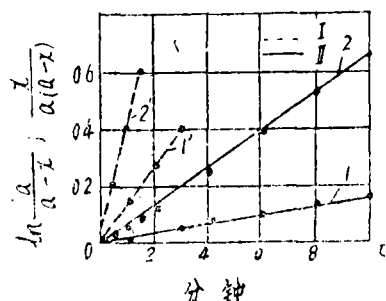


图2 羟甲基含量变化速度常数 K 与处理时间 τ 的关系

1和1'—80℃; 2和2'—100℃; $I-K =$

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}; \quad I-K = \frac{1}{\tau} \times \frac{x}{a(a-x)}$$

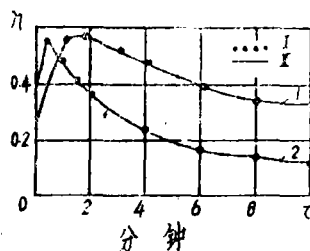


图3 脲醛树脂固化时不同处理时间 τ 游离醛含量 η 变化的动力曲线

I—实验结果; II—用计算机求得的结果

1—80℃; 2—100℃

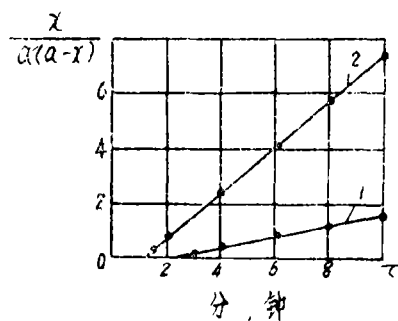
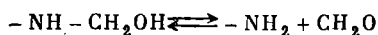


图4 游离醛含量变化的速度常数 K 与处理时间 τ 的关系

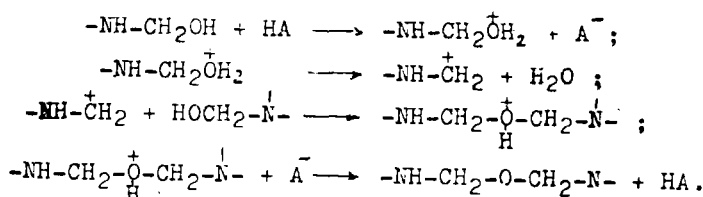
$$1-80^{\circ}\text{C}; 2-100^{\circ}\text{C}; K = \frac{1}{\tau} \times \frac{x}{a(a-x)}$$

反 应	常 数 ($K \cdot 10^{-2}$)				E (KJ/mol)
	实验数	理论数	实验数	理论数	
	80℃		100℃		
$A \xrightarrow{K_1} C(S^{-1})$	0.208	0.208	0.682	0.683	62.3
$A \xleftarrow{K_2} C$ ($l/mol \cdot s$)	—	2.67	—	8.33	65.1
$A + A \xrightarrow{K_3} D(//)$	0.027	0.027	0.101	0.100	72.3
$2C \xrightarrow{K_4} H(//)$	0.310	0.310	1.40	1.40	82.8

分析文献的数据和实验数据可以提出以下有关脲醛树脂固化机理的推测。正如所知,在成品树脂溶液中游离醛和树脂之间的平衡状态取决于温度,而且提高温度促使游离甲醛含量增高^[2]这可以解释为羟甲基的分解。



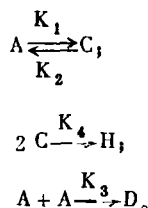
在温度作用下固化过程的最初时刻,羟甲基分解,形成游离甲醛。加热前存在树脂中的游离甲醛和由于羟甲基分解形成的游离甲醛与固化剂相互作用,放出游离酸,在此情况下发生反应^[4]:
 $4NH_4Cl + 6CH_2O \rightarrow 4HCl + (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$,
 因此,树脂溶液的pH明显下降,开始酸性催化作用^[3]。即发生羟甲基的缩合反应。这就导致树脂分子增长、分枝和交联。文献^[6, 9]指出,交联主要在于靠羟甲基相互作用生成二亚甲基醚桥。



参 考 文 献

- (1) Вилков В. П., Москвитин Н. И., Исследование механизма отверждения карбамидных клеящих смол. - Науч. тр. ВНИИдрев, 1969, вып.3, с.157-170.
- (2) Вирпиша З., Бжезиньский Я., Аминопласты. - М.: Химия, 1973, с. 342.
- (3) Кастерина Т.Н., Кажинина Л.С., Хими-

考虑这些原始物和反应产物(其浓度我们已知),所推测的脲醛树脂固化机理可以提出以下图式:



式中: A — CH_2OH ,

C — CH_2O ,

H — HCl ,

D — $-CH_2-O-CH_2-$.

则原始物 C_A 和 C_C 的消耗速度和反应产物 C_D 的累积速度由以下方程式确定:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -K_1C_A + K_2C_C - K_3C_AC_A;$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = K_1C_A - K_2C_C - K_4C_CC_C;$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = K_3C_AC_A.$$

为了解以上方程式使用了MH-7型模拟计算机。表中给了在80°与100℃时固化过程各个阶段的、按实验数据和解方程式所得的速度常数。

各个反应的实验与理论的反应速度常数之间的差异(图1, 3)不大,因而,提出的机理足以准确地描述脲醛树脂的固化过程。

这样,固化过程各个反应速度常数的比较(见表)指明,限制的阶段是羟甲基相互作用的反应。为了加速和深化固化过程需要使用更有效的固化催化剂。

夏志远译自苏联“林业杂志”

1980年第3期

ческие методы исследования синтетических смол и пластических масс. - М.: Гос. науч.-техн. издво хим. лит., 1963, с. 284.

- (4) Темкина Р. З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесн.пром-сть, 1971, с.286,

(下转第46页)

$$S = \frac{P}{B\sigma_{\text{钢}}} \dots\dots\dots (5-7)$$

式中: B—方材宽度 (cm);

h_1, h_2, h_3 —各应力区域的高度 (cm);

σ_1 —拉应力极限 (N/cm²);

σ_2 —压应力极限 (N/cm²);

$\sigma_{\text{钢}}$ —轮箍钢带的拉应力极限, 按普通碳素钢计, 定为300N/mm²;

S—轮箍钢带的厚度 (mm)。

当方材和轮箍带的宽度为4cm, 取方材厚度为

1、2、3、4 cm时, 得

$$P_1 = 4451.9\text{N} \quad S_1 = 0.37\text{mm}$$

$$P_2 = 8903.8\text{N} \quad S_2 = 0.74\text{mm}$$

$$P_3 = 13356\text{N} \quad S_3 = 1.11\text{mm}$$

$$P_4 = 17808\text{N} \quad S_4 = 1.48\text{mm}$$

当方材厚度为1.2cm时, 钢带厚度取1 mm,

方材厚度为3.4cm时, 钢带厚度取1.5mm。

外加力矩:

$$M_{\text{外}} > M_{\text{内}} = P(h_1 + \frac{S}{2}) +$$

$$B \frac{h_1}{2} \sigma_1 (\frac{2}{3} h_1) + B \frac{h_2}{2} \sigma (\frac{2}{3} h_2) +$$

$$B h_3 \sigma_2 (h_2 + \frac{1}{2} h_3)$$

取方材宽1cm, 厚度1、2、3、4 cm时, 外加力矩大于29.1、105.8、232.45、408.95Nm。

结 论

1. 气干状态的白桦板, 在弹性极限内时中性

层在板厚度的中心线上。弯曲性能 $\frac{h}{R} = \frac{1}{100}$ 。厚

2 cm板的最小弯曲半径约为2 m, 而且在弯曲时外加力矩很大, 干燥定型慢。

2. 气干状态的白桦板, 在塑性极限内进行弯

曲时中性层向凸面方向移动10%。弯曲性能 $\frac{h}{R} =$

$$\frac{1}{41}$$
。2 cm厚板的可弯最小半径为82cm, 80cm

长弯曲件的高为9.6cm, 勉强用于制作摇椅底板。

因外加力矩大, 干燥定型慢, 故实用意义也不大。

3. 经沸水处理后弯曲, 弯曲性能 $\frac{h}{R} =$

$$\frac{1}{15.3}$$
。用2 cm厚的板弯成半圆形件, 其外缘直

径等于65.2cm。因其直径仍偏大, 不能制作茶几、小桌的支架件, 但可作圆桌腿、摇椅底板、椅子后腿等。因外加力矩小, 干燥定型快, 实用意义比前二种大。

4. 经沸水处理后, 带轮箍进行弯曲时, 弯曲性

能 $\frac{h}{R}$ 等于 $\frac{1}{7.55}$ 。若用2 cm厚的板弯成半圆形

件, 外缘直径为34.2cm。弯曲件的表面质量好。

故此法能广泛地应用于各种弯曲件。在实用中通常采用2 cm厚的弯曲件, 其外加力矩为104Nm, 设计制作这种曲木机也较容易。

接第48页

(5) Тиме Н.С., Теоретическое исследование и разработка технологии получения древесноволокнистых плит сухого способа формирования с использованием связующих на основе мочевино-формальдегидных олигомеров; Дис. из соиск. учен. степени канд. техн. наук. - Л., 1975, с. 118.

(6) Цфасман А.В., Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. - М.: Лесн. пром-сть, 1973, с. 134.

(7) Зльберт А.А., Тиме Н.С., Царева З.В. Влияние степени отверждения мочевино-формальдегидной смолы на свойства древесностружечных плит. - Реф. информ. ВНИИЗИЛеспом, 1972, No 2, фаяера и плиты.

(8) Kohler R., Kunststoffe Techn., 1941, 11, 3.

(9) Voshimi N., Kamauchi T. et. al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1962, 1131.