

应用DSC研究脲醛树脂胶和 异氰酸酯胶混合液的固化过程

郝丙业

刘正添

(中国林科院木材工业研究所 北京 100091)

(北京林业大学 北京 100083)

摘要 本文以差热扫描量热法(DSC)分别研究了脲醛(UF)胶、聚异氰酸酯(PMDI)胶以及它们的混合液的加热固化过程。结果表明, PMDI和UF在105~110℃发生放热固化反应。此外, PMDI与水在120~125℃发生剧烈的放热反应。PMDI的反应活性受介质酸度影响较大, 介质pH值越低, PMDI的反应性越小, 或几乎被抑制。

关键词 差热分析; 脲醛树脂; 聚异氰酸酯

随着特种人造板、非木材人造板、人造板新工艺的开发, 新型胶粘剂、改性胶粘剂的研究就显得十分重要。聚异氰酸酯(PMDI)是一种反应性较强、施胶量低、胶合强度很高、耐水耐候性强的胶种^[1], 国外已用于制造室外高强度人造板或其它结构件。它与水的反应性^[2]使它能胶合具有较高含水率的木材, 这是它与传统的木材工业用胶的不同点。至于PMDI与水反应以及PMDI改性脲醛树脂胶的反应过程与机理尚少见报导, 有鉴于此, 模拟制板条件和环境, 用DSC分析上述几种反应过程, 为我国开发利用新型胶粘剂提供基础研究结果。

1 方法

1.1 采用差热扫描量热法(DSC)判断试样在热作用下发生的物理化学变化^[3]。

1.2 仪器、材料和方法

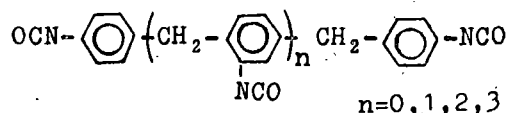
仪器 DUPONT-1090差动热分析仪。

材料:

(1) 脲醛树脂胶(UF) 北京木材厂刨花板车间生产, 固体含量66%, pH值7.8, 固化速度45s。

(2) 聚异氰酸酯(PMDI) 烟台合成革厂实验车间生产, 固含量100%(液态),

不溶于水。化学名称为多苯基多亚甲基多异氰酸酯。分子结构式:



(3) NH_4Cl 化学纯, 调成20%的水溶液。

方法:

(1) 制样 取5~8mg试样于液体盘内, 压成片状备用。

(2) 热分析 本文所有热分析均在DUPONT-1090差动热分析仪上完成。被分析的胶料在制样之前均未在空气中暴露, 仅在制样前几分钟内才直接取样或混合后置入样品盘内, 称量压片。作DSC分析的样品类别: ①液体UF; 液体UF+ NH_4Cl (用量为UF固含物的1%, 以下类推)。②PMDI(液态); PMDI+水(水在混合物中的重量百分比分别为: 5, 13, 21, 30%)。③PMDI+液体UF (PMDI在混合物中的重量百分比分别为: 10, 15, 20, 35, 50%)。在部分样品中, 加入 NH_4Cl (0.5%~2.0%)。

样品量控制在5~8mg, 升温速率为10℃/min, 加热温度为20~300℃, 气氛为空气。

收稿日期 1992-07-16

2 结果与讨论

2.1 液体UF的DSC分析

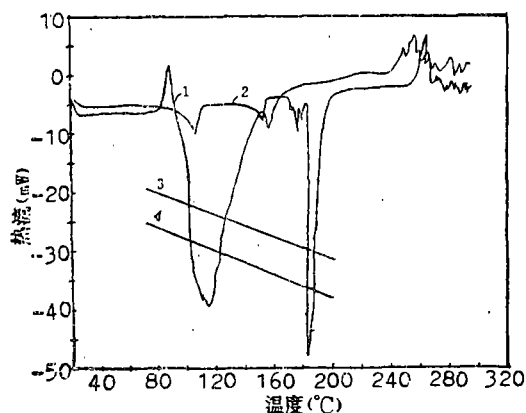


图1 UF与UF+NH₄Cl的DSC图谱

注: 1. 液体UF+NH₄Cl (1%), 2. 纯液体UF, 3. 升温至200℃后降温曲线, 4. 升温至200℃后降温再升温至200℃曲线。

图1是UF与UF+NH₄Cl混合物加热固化的DSC图谱。由该图中的曲线1可见, 加氯化铵的UF在低温区(80~85℃)有一个较明显的放热峰, 到95℃结束。这说明在固化剂的作用下, 预聚体已经开始反应^[9, 10]。据刘若工^[4]研究, 在此放热峰过后取出的样品, 其中UF已经由液态转变为白色固体。在第一次放热反应之后, 开始大量的吸热过程, 由95℃开始, 一直延续到115℃, 所吸收的热量主要用于蒸发水分及其它的反应副产物(如甲醛)^[5], 还有一部分作为下一步聚合反应的活化能。剧烈的聚合反应(放热过程)自115℃开始, UF由线状分子转变为网状。反应进行到150℃以后又出现一个小的吸热过程, 其低谷在160~165℃。此后又开始新的升温反应, 这可能是已经固化的UF网状结构进一步变化的表现, 直到最后分解和炭化为止。以上UF在NH₄Cl作用下的热分布过程与Эльберн 所给出的图形类似^[5], 但各峰的始终温度有较大差异, 大量的固化吸热过程止于125℃; 固化放热区为125~200℃, 固化后的网状结构进一步变化和裂解阶段为225~250℃。这种差异是由UF的性质不同和固化剂添加量不等所致。

关键是要掌握好聚合固化阶段, 既要使胶固化完善, 又不能出现热分解, 这是制定热压曲线的基础。

不加固化剂的UF的受热反应过程(图1, 曲线2)有明显不同: ①没有出现95℃时的第一放热峰, 说明低温无反应; ②100℃附近有一个小的吸热峰, 由水分蒸发所引起。剧烈的吸热过程在180℃才开始, 而且到185℃就达到低谷, 为固化反应吸取了能量。缩聚反应在185~200℃进行。以上图谱证实, 加入固化剂使固化过程提前, 反应延续时间较长(吸热峰拉宽)。如果在固化过程中打开炉盖, 有甲醛气味, 这证明伴随着各种释放甲醛的反应, 其中包括胶液中原有的游离甲醛以及羟甲基、醚键及亚甲基键分解等反应所释放的甲醛^[5]。

固化后的样品呈白色, 有蜂窝状空洞。继续升温, 具有网状结构的树脂在260℃开始分解破坏, 最终成为黑色炭化物。

2.2 PMDI及PMDI与水的混合物的DSC分析

了解UF及PMDI各自的受热固化过程是研究它们两者的混合物固化过程的依据。因此, 有必要掌握PMDI及PMDI与水的混合物的受热变化规律。图2中的曲线1是纯

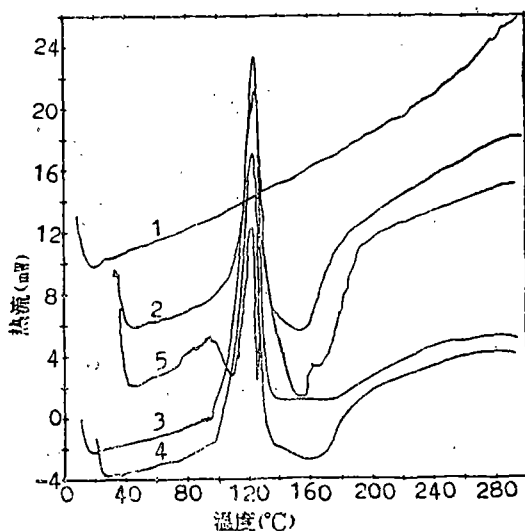
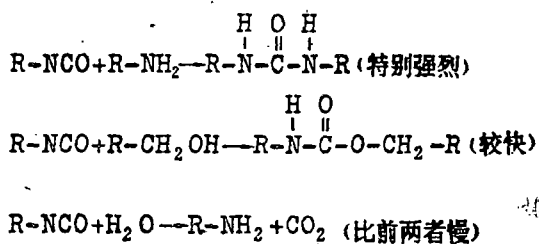


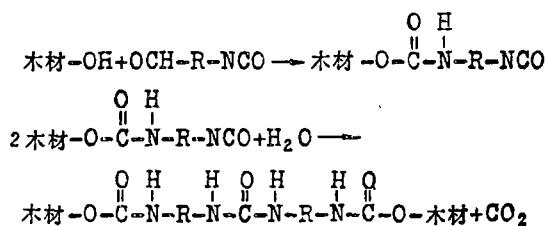
图2 PMDI及PMDI与水的混合物的DSC图谱

注: 1. PMDI, 2. PMDI+5.7% H₂O, 3. PMDI+13.6% H₂O, 4. PMDI+21% H₂O, 5. PMDI+30% H₂O。

PMDI的DSC图谱,在20~300℃范围内,未出现任何吸热或放热峰,呈现热塑性胶粘剂特征。该图内的曲线2,3,4,5为PMDI与不同含水量组成的一系列DSC图谱。在120~125℃内,PMDI加水都有一个高而窄的放热峰,始温100℃,终温130℃。紧接着放热峰又有一个很宽的吸热峰(130~180℃),说明发生了强烈的化学反应,这就验证了—NCO可以和含有活泼H官能基反应的事实,这些物质包括胺、醇、水和酚等。PMDI与水反应对于制板很重要,尤其该反应温度为120℃,是刨花板芯层较易达到的温度。上述各反应式如下^[8,7]:



PMDI还可以与木材中的木素、半纤维素、纤维素和抽提物中的活泼H反应,尤其与聚糖更易反应。可能发生的反应为^[8]:



Ellis, Rowell等用红外光谱分析和差热分析证实了异氰酸酯与木材及其木素组分之间有化学反应发生。由此可见,PMDI是反应性较强的物质。

2.3 PMDI与UF反应的DSC分析

从理论上分析,由于UF结构中含有大量的羟甲基、胺基等,它应能与PMDI发生反应。为证实这一推断,对UF和PMDI的混合物作DSC分析,结果见图3中的曲线2,图中的曲线1是PMDI与水的DSC图谱,与图2中的曲线3相同,以供对比。

图3中的曲线2完全不同于曲线1,而

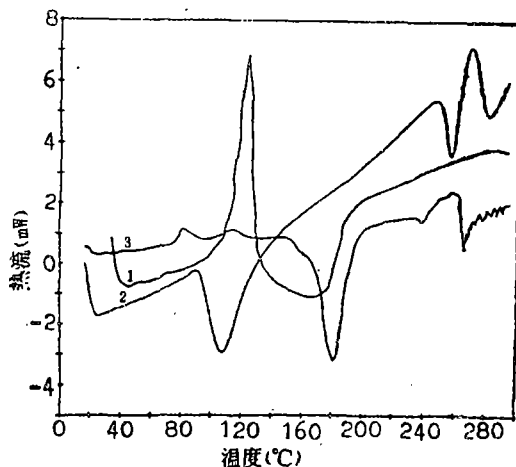


图3 PMDI与UF混合物的DSC图谱

注: 1. PMDI+H₂O (13.6%), 2. PMDI+UF (液体), 3. PMDI+UF+NH₄Cl (1%)

与图1中的曲线1近似,体现了UF+NH₄Cl的反应特征。上述两条曲线的差异是:①在图3曲线2中90℃附近的放热峰不如图1曲线1显著;②最大的吸热峰提前5℃到10℃出现。尽管UF中含有大量水,但曲线2中的120℃附近并没有出现PMDI与水反应的大放热峰(与曲线1对照),这证明PMDI优先与UF作用,促进了它的固化反应。

为证实上述有关PMDI和UF起反应的判断,又补充作了在UF-PMDI体系中有意识加大或减少PMDI用量的试验,得到图4中的曲线1和2。曲线1证实,在体系中UF过量,首先出现PMDI-UF反应的吸热峰(105℃),而后在170℃附近出现剩余UF的加热固化的吸热峰。但该峰比图1中曲线2的纯UF液胶的吸热峰提前15℃出现,说明PMDI对剩余UF的固化过程仍有某些加速作用。

图4中曲线2证实,在UF与PMDI体系中如果PMDI过量,则在DSC曲线中首先出现UF与PMDI相互反应的吸热峰(105℃),接着又出现剩余PMDI与水反应的放热峰(120℃)。

以上分析证实,只要在UF中加入PMDI,不论其加入量的多少,首先体现

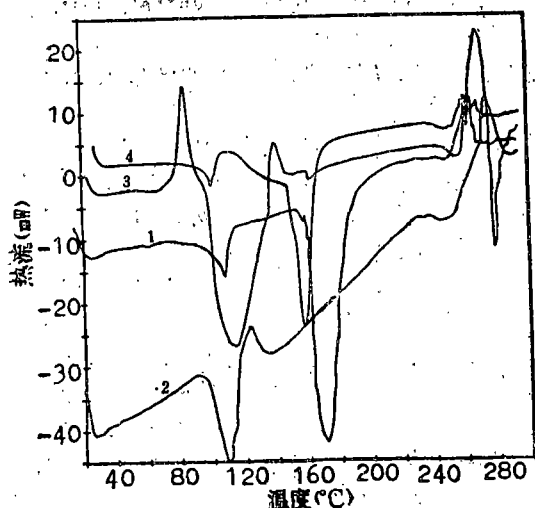


图4 改变PMDI与UF混合物中
两者比率后的DSC图谱

注: 1. PMDI+UF (过量), 2. PMDI (过量)+UF,
3. PMDI+UF+ NH_4Cl (2%) 4. PMDI+UF
+ NH_4Cl (0.5%)

PMDI与UF相互反应的特征, 而后才进行剩余PMDI的加热固化过程。

2.4 UF与PMDI混合体系中 NH_4Cl 的作用

图3中曲线3及图4中曲线3、4这三条曲线都是在UF与PMDI混合体系中加入不同份量的 NH_4Cl 以后所作出的DSC谱图, 以探讨 NH_4Cl 在体系受热过程中的作用。

图3中曲线3是在混合体系中的UF内加入1.0% NH_4Cl (以UF干固体物计) 以后所得的DSC曲线。和图1中曲线2相比较发现, 这两条线非常相似, 都在170℃时出现最大的吸热固化峰。由此可见, 在 NH_4Cl 存在的情况下, PMDI对UF的固化过程无特殊作用。说明 NH_4Cl 与PMDI相互制约, 对UF液胶的固化都没有产生明显作用。为进一步弄清问题, 特将PMDI-UF体系中UF内的 NH_4Cl 用量加大至2%或缩小至0.5%, 其结果见图4中曲线3、4。曲线3为 NH_4Cl 的加入量是UF干固体物含量的2%。该曲线与图1中曲线1完全相同, 即体现了UF+1% NH_4Cl 混合物的DSC曲线的特征, PMDI未曾影响UF的固化过程, 而 NH_4Cl 却

起到了固化剂的作用, 将 NH_4Cl 的用量减少到0.5% (曲线4), 所得DSC曲线仍与图4中曲线1或图1中曲线2有些类似, 结果既没有明显体现 NH_4Cl 的作用, 也没有体现PMDI与UF的反应过程, 即两者相互抑制, 但不同之处在于将纯UF的DSC谱的大吸热峰 (170℃) 提前约20℃, 说明PMDI还起某些催化作用, 因为 NH_4Cl 的加入量不足以完全抑制PMDI的作用。

据以上分析结果可知, PMDI的反应活性受 NH_4Cl 用量即环境pH的影响较大。环境的pH值越小, PMDI的反应能力也越小。为再一次证实此论断, 又作了PMDI与UF混合胶中 NH_4Cl 用量从0%~0.5%的变化对制板强度影响的单因素方差分析, 结果表明, 其用量的变化对板的平面抗拉强度影响显著 (将在本文续篇《稻草刨花板制造工艺初探》内详细阐述)。可见, UF中pH值不宜过低, 否则PMDI的反应活性被抑制。

3 结论

3.1 在 NH_4Cl 作用下, 液体UF受热固化过程有3个放热反应阶段: 预聚体初步聚合 (95℃以下); 剧烈的缩聚和固化 (115℃开始); 网状聚合物分解 (160℃以上)。在此过程中 NH_4Cl 起重要的催化作用, 如不加 NH_4Cl , 固化的放热反应阶段自185℃才开始。

3.2 PMDI与水在120℃附近出现剧烈的放热反应。

3.3 PMDI与液体UF混合受热时, 两者相互反应。这一反应比PMDI与水的反应容易进行, 在120℃以前 (105℃) 就开始。PMDI对UF的固化过程似乎起到比 NH_4Cl 更强的催化作用。

3.4 在PMDI与液体UF混合体系中不宜再使用 NH_4Cl 作为UF的固化剂, 它与PMDI有相互抑制效应, 两者均起不到UF固化剂的作用。这可能是由于 NH_4Cl 改变了PMDI的环境pH值所导致。

4 参考文献

- 1 Horst Pagel, Edwin Luckman. Emulsion polymer isocyanate, a durable, water-based wood adhesive. *Adhesives Age*, 1981 (10): 34~39
- 2 Paul R Steiner, Suezone Chow et al. Interaction of polyisocyanate adhesive with wood. *Forest Products Journal*, 1980, 30 (7): 21~27
- 3 李余增. 热分析. 清华大学出版社, 1987, 62~78
- 4 刘若工. 应用DSC研究UF树脂与氯化铵固化反应机理. *木材工业*, 1989, 3 (3): 8~13
- 5 埃里伯特 A A. 刨花板化学工艺学 (俄文). 森林工业出版社, 1984, 41~42
- 6 James A. Urethane bonded particle board. *Forest Products Journal*, 1982, 32 (4): 28~31
- 7 恽魁宏. 有机化学. 高等教育出版社, 1982, 345~346
- 8 Forest Products Laboratory (America) Proceedings of 1980 Symposium, Wood, Adhesive-Research, Application and Needs, 1980
- 9 Chow S, Steiner R. Catalytic exothermic reaction of urea-formaldehyde resin. *Holzforschung*, 1981, 29(1): 4~10
- 10 Steiner R. Behavior of urea-formaldehyde wood adhesives during early stages of cure. *Forest Products Journal*, 1987, 37 (1): 20~22

A study on the curing processes of the mixture of urea-formaldehyde resin and polydiphenylmethane diisocyanate by DSC

Hao Bingje

Liu Zhengtian

(The Research Inst. of Wood Industry, CAF) (Beijing Forest University)

Abstract The curing processes of urea-formaldehyde(UF) resin, polydiphenylmethane diisocyanate (PMDI) and their mixtures were examined respectively by differential scanning calorimetry (DSC). Results showed that the reactions between the UF resin and PMDI occur at the temperature of 105~110℃. PMDI intensely reacts on water when the temperature reaches 120~125℃. However, the reaction activities of PMDI is effected by the acidities of the medium. The lower the pH value of medium, the worse the reactiveness of PMDI.

Keywords Differential scanning calorimetry (DSC); Urea-formaldehyde resin; Polydiphenylmethane diisocyanate (PMDI)

• 书讯 •

《林产工业安全技术》

该书由黑龙江省森工总局组织编写、中国林业出版社出版,近20万字。内容涉及制材、胶合板、纤维板、刨花板、木制品、制浆造纸和林产化工等企业的安全卫生技术,可供企业领导和安技人员参考。欲购者可与哈尔滨市文昌街26号森工总局安全监察处吴显辉联系,邮编150001

木材胶粘剂及人造板表面加工 学术讨论会论文集即将出版

全书收录了1992年在重庆举行的“全国人造板胶粘剂及表面加工学术讨论会”论文30余篇,主要反映了我国人造板胶粘剂及表面加工方面的科技成果和实践经验;对科研和生产实践具有相互交流和指导作用。该论文集约20万字,由《木材工业》编辑部负责编辑整理,预计可于1993年6月底出版。请读者注意本刊征订通知,到时欢迎订阅。