FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 32, 2001

BADANIA NAD PROCESAMI ŻELOWANIA I UTWARDZANIA ŻYWIC MELAMINOWO-MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWYCH PRZEZNACZONYCH DO PRODUKCJI TWORZYW DRZEWNYCH

Mariusz Jóźwiak[1], *Stanisław Proszyk*[1,2], *Witold Jabłoński*[1]

[1]Zakład Klejów i Klejenia Instytutu Technologii Drewna w Poznaniu
[2] Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna Akademii Rolniczej
im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu

Badano procesy żelowania i utwardzania klejowych polikondensatów melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych (MUF). Kinetykę tych procesów opisano na podstawie danych z badań wiskozymetrycznych oraz analizy termicznej (DTA, TG).

Słowa kluczowe: żywica MUF, metoda wiskozymetryczna, analiza termiczna, żelowanie, utwardzanie, kinetyka procesu

WSTĘP

Znajomość procesów żelowania i utwardzania polikondensatów klejowych, stanowi istotną informację dla właściwego ich usieciowania. Procesy te w odniesieniu do żywic mocznikowo-formaldehydowych (UF), powszechnie stosowanych w produkcji tworzyw drzewnych, są dostatecznie opisane w literaturze (np. Chow i Steiner 1975, Szesztay i in. 1993, 1996). Natomiast stosunkowo mało poznane są te procesy w odniesieniu do żywic MUF.

W ostatnich latach Pizzi i Panamgama 1995 przy zastosowaniu analizy DSC oznaczyli charakterystyczne efekty egzotermiczne procesu utwardzania żywic MUF. Wysunęli oni hipotezę, że proces utwardzania żywicy MUF przebiega w pięciu etapach. Z kolei Higuchi i in. 1991a,b wykazali, że przebieg tego procesu, uzależniony jest przede wszystkim od udziału melaminy w utwardzanych polikondensatach. Są to jednak nieliczne doniesienia opisujące procesy żelowania i utwardzania żywic MUF. Dla

wzbogacenia stanu wiedzy podjęto badania których celem było scharakteryzowanie procesów żelowania i utwardzania żywicy MUF przeznaczonej do produkcji tworzyw drzewnych.

METODYKA BADAŃ

W badaniach kinetyki procesów żelowania i utwardzania żywic polikondensacyjnych najczęściej stosowane są metody wiskozymetryczne polegające na pomiarze lepkości w ustalonej temperaturze w funkcji czasu lub analizy termicznej. Do opisu procesów utwardzania żywicy MUF zastosowano obie te metody.

W przypadku metody wiskozymetrycznej badania wykonano przyjmując założenia zaproponowane przez Borosgyevi, Tüdós i Szundi 1971 oraz Borosgyevi i Tüdós 1971.

Zakładając, że spełniona jest zależność:

$$\frac{d\eta}{dt} = k\eta^{n}$$

w której: η - lepkość żywicy , t - czas, k - stała szybkości reakcji utwardzania, n - rzędowość.

Z równania można obliczyć podstawowe parametry kinetyczne procesu takie jak: stałą szybkości oraz rzędowość, stosując metodę przyrostów zaproponowaną przez van Hoffa.

$$\log\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\right) = \log k + n\log\eta$$

Z większą precyzją parametry kinetyczne określić można po rozwiązaniu równania różniczkowego w postaci:

$$\frac{1}{\eta^{n-1}} = \frac{1}{\eta_o^{\,n-1}} - (n-1)kt$$

w którym: η_o - lepkość początkowa żywicy.

Powyższa zależność spełniona jest dla reakcji, których rzędowość $n \neq 1$. Po obliczeniu stałych szybkości z równania Arrheniusa wyznacza się graficznie z wykresu $\log k = f(1/T)$, kolejne parametry kinetyczne procesu - pozorną energię aktywacji (E_a) i współczynnik przedeksponencjalny (A_o) wg wzoru:

$$\log k = \log A_o - \frac{1}{2.303}\frac{E_a}{RT}$$

w którym: R- stała gazowa, T - temperatura.

Parametry kinetyczne procesu utwardzania żywicy obliczono z termoanalitycznych krzywych, przy zastosowaniu metody zaproponowanej przez Kissingera 1957, która opiera się na założeniu, że dla różnych prędkości ogrzewania, maksimum temperaturowe występuje w punkcie odpowiadającym stałej wartości konwersji cieplnej badanego układu. Wartość E_a reakcji utwardzania wyznacza się sposobem graficznym z zależności :

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{\Delta \ln(\Phi T_m^2)}{\Delta(T_m^{-1})}$$

w którym : R - stała gazowa, Φ - szybkość ogrzewania, T_m - maksimum temperaturowe na krzywej DTA.

Po obliczeniu E_a , wyznacza się A_o z zależności:

$$A_o = \frac{\Phi E_a e^{(E_a/RT_m)}}{RT_m^2}$$

Stałą szybkości (k) wyznaczano z równania Arrheniusa.

Do badań użyto skondensowaną w skali laboratoryjnej żywicę MUF (stosunek molowy M:U:F jak 1.0:1.0:3.9) modyfikowaną utlenioną skrobią ziemniaczaną, która zapewnia odpowiednią adhezję powierzchniową (Jóźwiak 1998). Polikondensat charakteryzował się następującymi właściwościami fizyko-chemicznymi: zawartość suchej masy – 63,0%; czas żelowania w 100°C - 85s; odczyn pH –9,14; lepkość - 840 mPa·s.

W badaniach procesu żelowania metodą wiskozymetryczną użyto klejów MUF o zróżnicowanym udziale utwardzacza NH_4Cl w ilościach odpowiednio (0,80, 0,35, 0,15)% w przeliczeniu na suchą masę żywicy. Pomiary lepkości wykonywano przy zastosowaniu wiskozymetru rotacyjnego systemu Emila w określonych przedziałach czasowych. Okres pomiędzy kolejnymi pomiarami uzależniony był od dynamiki wzrostu lepkości badanej masy klejowej. Badania przeprowadzono w zakresie temperatury 50÷70°C, rejestrując wzrost lepkości masy klejowej do poziomu 9000±1000 mPa·s.

W badaniach procesu żelowania i utwardzania klejów przy zastosowaniu analizy termicznej użyto termograwimetr Shimadzu TA-50I. Analizę wykonano w otwartym cylindrycznym naczyńku platynowym, w atmosferze powietrza w następujących warunkach:

– masa próbki	9±1 mg
– szybkość ogrzewania	5÷20 deg/min
– temperatura	30÷200°C
– substancja wzorcowa	α - Al_2O_3.

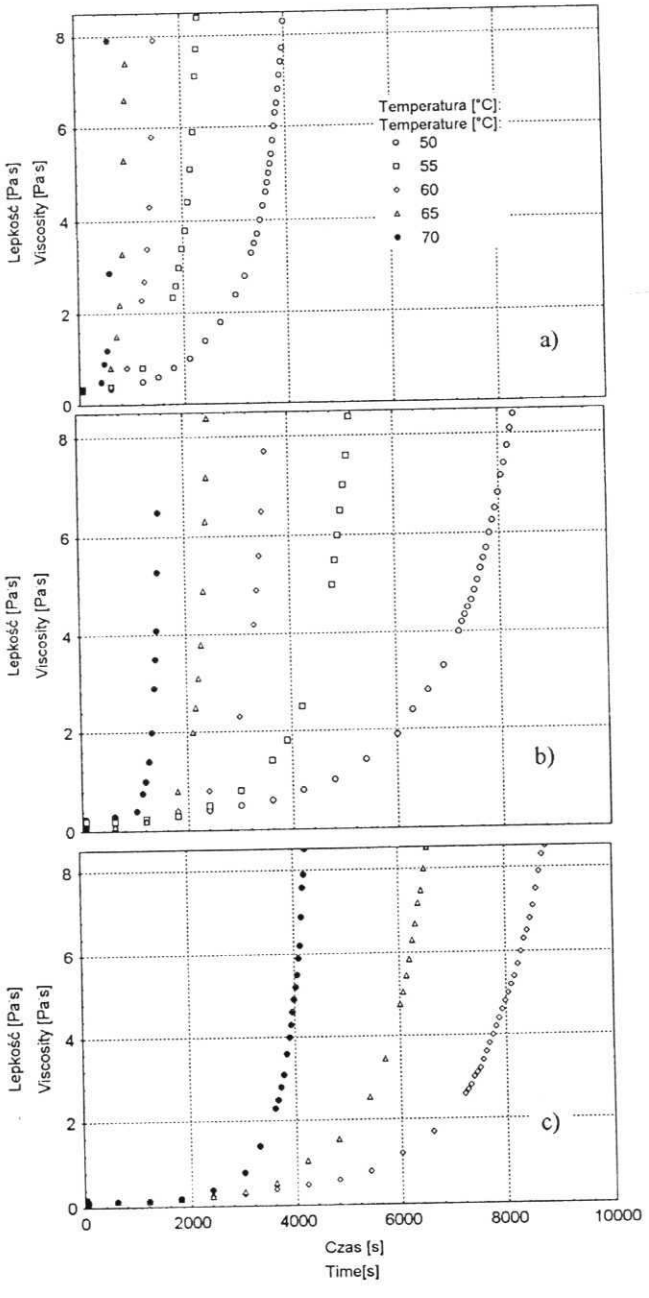
Pomiary przeprowadzono dla masy klejowej o zawartości NH_4Cl w ilości 0,80% w stosunku do suchej masy żywicy.

Analizę przebiegów termoanalitycznych krzywych DTA wykonano przy użyciu programu firmy Shimadzu.

WYNIKI BADAŃ

Przebiegi zmian lepkości dynamicznej mas klejowych o zróżnicowanym składzie w funkcji temperatury i czasu przedstawiono na rys.1.

Analizując powyższe przebiegi wyodrębnić można dwie charakterystyczne fazy procesu żelowania. W pierwszej obserwuje się powolne zwiększanie się lepkości badanego układu, które przechodzi w drugiej fazie w dynamiczny wzrost. Różnice pomiędzy poszczególnymi fazami procesu rosną wraz ze wzrostem temperatury układu lub ilości utwardzacza.



Rys. 1. Zmiany lepkości mas klejowych z żywicy MUF przy różnych ilościach utwardzacza: a) 0,80%; b) 0,35%; 0,15%

Fig. 1. Changes of viscosity of glue mixtures with various quantity of hardener: a) 0.80%; b) 0.35%; 0.15%

W tabeli 1 podano wartości parametrów kinetycznych procesu żelowania. Analizując uzyskane dane można stwierdzić, że zarówno wzrost temperatury badanego kleju, jak i ilość utwardzacza zwiększa stałą szybkości reakcji żelowania. Podwyższenie temperatury układu o 20°C powodowało, w zależności od rozpatrywanego wariantu odpowiednio 12,2÷8,8-krotny wzrost stałej szybkości procesu żelowania. Natomiast przy zwiększaniu udziału utwardzacza w masie klejowej z 0,15→0,35→0,80% s.m.ż. w tej samej temperaturze, następuje 2÷3 krotny wzrost. Rzędowość reakcji żelowania (n) mieściła się w zakresie wartości 1,34÷1,55 i była niezależna od temperatury utwardzania. Świadczy to o podobnym mechanizmie procesu żelowania w badanym zakresie temperatury. Wartości pozornej energii aktywacji nieznacznie zwiększały się wraz z podwyższeniem ilości utwardzacza.

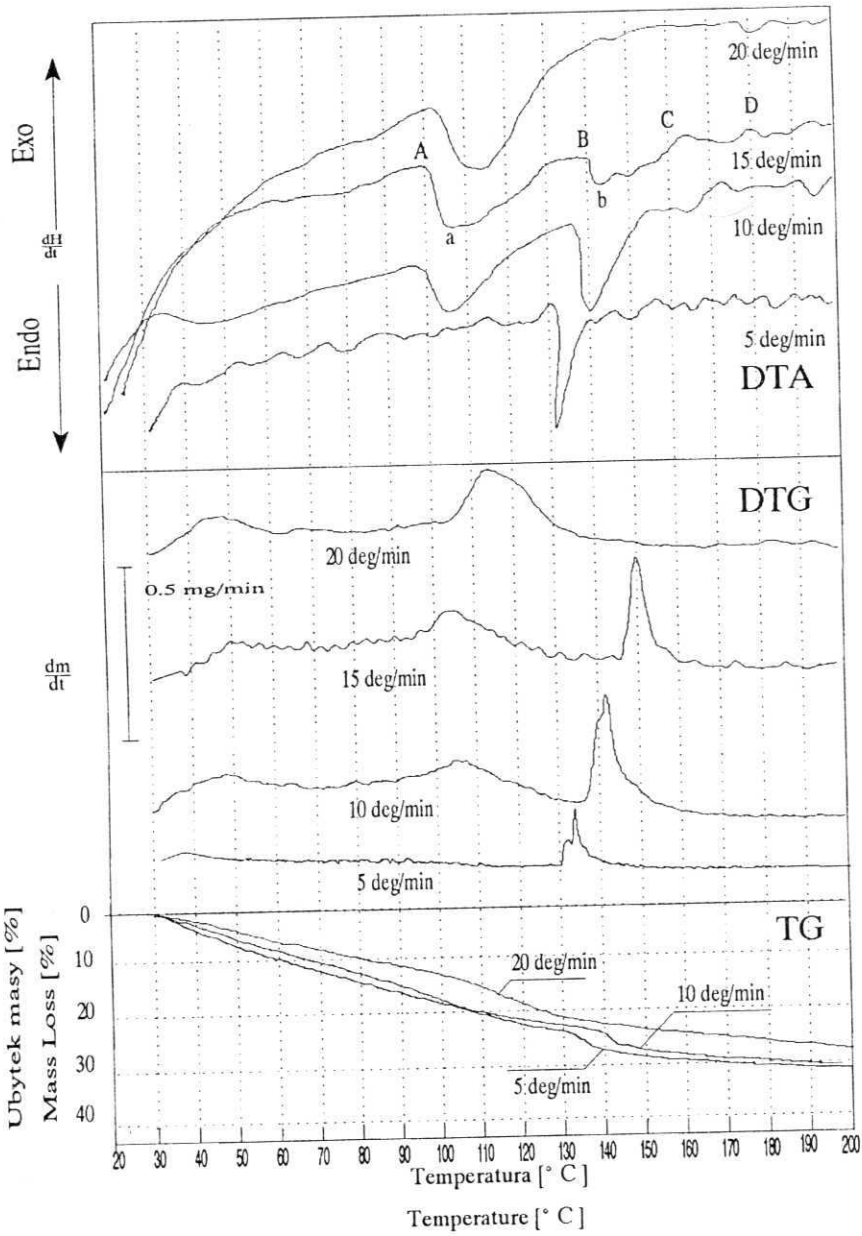
Tabela 1

Table 1

Parametry kinetyczne procesu żelowania mas klejowych sporządzonych przy zastosowaniu żywicy MUF i zróżnicowanych ilości utwardzacza

Kinetics parameters of gelation process of glue mixtures prepared of MUF resin and diverse quantities of hardener

Ilość NH_4Cl Amount of NH_4Cl	Temperatura Temperature	Parametry kinetyczne Kinetics parameters					
		Stała szybkości $k \cdot 10^4$ Constant rate $k \cdot 10^4$	Rzędowość reakcji Reaction order	r^2	E_a	A_o	r^2
% s.m.ż. % d.s.r.	°C	s^{-1}	(-)	(-)	kJ/mol kJ/mole	min^{-1}	(-)
0,80	70	89,93	1,50	0,995	108,3	$1,75 \cdot 10^{16}$	0,999
	65	47,05	1,45	0,996			
	60	25,31	1,48	0,997			
	55	13,51	1,48	0,996			
	50	7,35	1,41	0,992			
0,35	70	37,88	1,52	0,986	102,9	$1,18 \cdot 10^{15}$	0,993
	65	26,57	1,55	0,972			
	60	14,89	1,34	0,991			
	55	7,76	1,42	0,990			
	50	4,30	1,55	0,967			
0,15	70	13,65	1,49	0,991	86,6	$3,20 \cdot 10^{12}$	0,977
	65	7,05	1,40	0,973			
	60	5,16	1,34	0,995			



Rys. 2. Termogramy (DTA, TG, DTG) procesów żelowania i utwardzania mas klejowych z żywicy MUF i NH_4Cl w ilości 0,8% s.m.ż. przy różnych szybkościach ogrzewania (punkty na krzywych DTA odpowiadają danym zamieszczonym w tabeli 2)

Fig. 2. Thermograms (DTA, TG, DTG) of gelating and hardening processes glue mixtures of MUF resin and NH_4Cl in amount 0.8% of dry substance of resin, with various heating rate (points on DTA curve corresponded to data from Table 2)

Termogramy procesu żelowania i utwardzania żywicy MUF przy zróżnicowanych szybkościach ogrzewania przedstawiono na rys.2, zaznaczając punkty dla których obliczono parametry kinetyczne zestawione w tabeli 2.

Tabela 2

Table 2

Parametry kinetyczne procesu żelowania i utwardzania żywicy MUF

Kinetics parameters of gelation and hardening process of MUF resin

Zakres temperatury °C Range of temperature °C	Punkty na krzywej DTA (rys.2) Points on DTA curve (Fig.2)	Charakter procesu Character of the process	Parametry kinetyczne Kinetics parameters			
			E_a	A_o	$k \cdot 10^4$	r^2
			kJ/mol kJ/mole	min^{-1}	s^{-1}	(-)
91÷104	A	Exo	105,6	$8,14 \cdot 10^{14}$	212,3	0,980
108÷116	a	Endo	*(-74,3)*	$1,25 \cdot 10^{10}$	*(68,2)*	*0,950*
132÷146	B	Exo	137	$2,70 \cdot 10^{17}$	223,8	0,990
133÷145	b	Endo	*(-109,1)*	$5,19 \cdot 10^{13}$	*(141,1)*	*0,978*
147÷165	C	Exo	72,6	$3,07 \cdot 10^{8}$	85,7	0,994
157÷180	D	Exo	61,7	$7,35 \cdot 10^{6}$	68,8	0,994

Analizując przebiegi krzywych DTA, TG i DTG wyodrębnić można, charakterystyczne etapy, przyjmując za wskaźnik przedziały temperaturowe.

W zakresie 30÷80°C etap intensywnego odparowywania składników lotnych (woda, formaldehyd) maskujący efekty cieplne związane z procesami rozbudowy cząsteczek polikondensatu, charakteryzującymi wczesną fazę żelowania. Procesom towarzyszy ubytek masy 12,4%. W przedziale 80÷130°C następuje reakcja żelowania z zapoczątkowaniem procesu utwardzania żywicy i odszczepianiem się wody oraz ubytkiem masy 11,7%. Na krzywych DTA widoczny jest mało wykształcony, rozmyty egzotermiczny pik zlokalizowany przy wartościach temperatury wynoszącej odpowiednio 91÷104°C, odpowiadający sumarycznym efektom cieplnym związanym z reakcjami zachodzącymi w procesie żelowania. Prawdopodobnie rozmycie piku wynika z równolegle przebiegających endotermicznych procesów parowania wody i lotnych substancji zawartych w polikondensatach. Pizzi i Panamgama 1995 charakterystyczne maksima egzotermiczne przypisują połączeniom oligomerów melaminy. Wydaje się bardzo prawdopodobne, że w fazie tej następuje także wiązanie się oligomerów mocznika. Świadczą o tym charakterystyki DTA i DSC przedstawione przez innych autorów dla żywic UF (np. Mizumachi 1973, Chow i Steiner 1975, Proszyk 1991, Ebewele 1995). Następujące po nich piki endotermiczne w zakresie 108÷116°C charakteryzują intensywne stadium odparowania wody wraz z początkowym sieciowaniem żywic. W temperaturze 130÷150°C następuje finalny etap utwardzenia polikondensatu oraz odszczepianie się grup metylolowych z ubytkiem masy 5,0%. Na termogramach obserwuje się dobrze wykształcony pik egzotermiczny występujący w zakresie temperatury

132÷146°C. Etap ten cechuje się najwyższymi wartościami energii aktywacji i współczynnika przedeksponencjalnego, co dowodzi o największej trwałości powstałych wiązań. Kolejny etap procesu sieciowania, któremu odpowiada ostry pik endotermiczny przebiega w zakresie temp. 133÷147°C. W świetle danych literaturowych w etapie tym zachodzi odszczepianie się grup metylolowych z wydzielaniem formaldehydu (Troughton i Chow 1975, Szesztay i in. 1993, 1996). W końcowym etapie utwardzania w zakresie 150÷200°C następuje powolne dosieciowanie polikondensatu i odszczepianie się niskocząsteczkowych produktów oraz rozpad wiązań metylenoeterowych z 3,5% ubytkiem masy. Stadium to charakteryzuje się mało wykształconymi pikami egzo- i endotermicznymi. Maleją wartości E_a oraz współczynnika przedeksponencjalnego, co wynikać może z małej mobilności cząsteczek w sieci utwardzonego polikondensatu. W zakresie tym wg Pizzi i Panamgama 1995 równolegle mogą powstawać wiązania w układzie mocznik - melamina lub mocznik - mocznik.

Uzyskane wyniki badań nad procesami żelowania i utwardzania żywic MUF są w dużej mierze porównywalne z danymi literaturowymi charakteryzującymi te procesy dla innych polikondensatów, przy zastosowaniu zarówno metody wiskozymetrycznej odpowiednio dla klejów: UF (Starkopf 1992, Proszyk i in. 1996), MF (Kohl, Frei i Trethwey 1996), PF (Borosgyevi, Tüdós i Szundi 1971) RF, ARF (Starkopf, Christjanson i Kaps 1993), jak i analizy termicznej dla żywic aminowych (np. Ramiah i Troughton 1970, Mizumachi 1973, Proszyk 1991, Ebewele 1995, Pizzi i Panamgama 1995).

WNIOSKI

1. Proces wstępnego żelowania żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej w przedziale temperatury 50÷70°C przebiega dla badanych mas klejowych według podobnego mechanizmu, a jego rzędowość zawiera się w zakresie 1,34÷1,55
2. Proces utwardzania żywic ma charakter wieloetapowy, w którym wyróżnić można stadia: żelowania, sieciowania wraz z odszczepianiem się grup metylolowych.
3. Łączne zastosowanie metody wiskozymetrycznej oraz analizy termicznej pozwala w sposób komplementarny scharakteryzować kinetykę procesów zachodzących zwłaszcza w początkowych stadium żelowania żywicy.

Praca wpłynęła do Redakcji w lutym 2001

LITERATURA

Borosgyevi E., Tüdós F., Szundi I. (1971): Über die Härtungsreaktion von Phenol-Formaldehyd-Harzen I. Angew. Macromol. Chem. 15 : 1-8.

Borosgyevi E., Tüdós F., (1971): Über die Härtungsreaktion von Phenol-Formaldehyd-Harzen II. Angew. Macromol. Chem. 15: 9-15.

Chow S.Z., Steiner P.R. (1975): Catalytic, exothermic reaction of urea-formaldehyde resin. Holzforsch. 29(1): 4-10.

Ebewele R.O.(1995): Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Analysis of amine modified urea-formaldehyde adhesives.J.Appl.Polym. Sci.58:1689-1700.

Higuchi M., Tajima S., Irita H., Roh J.K., Sakata I. (1991a): Curing behavior and polymeric structures of melamine-urea-formaldehyde resin adhesives I. Methods for analysis of the curing course. J.Jap.Wood Res.Soc. 37(11):1041-1049.

Higuchi M., Tajima S., Irita H., Roh J.K., Sakata I. (1991b): Curing behavior and polymeric structures of melamine-urea-formaldehyde resin adhesives II. Co-condensation in the stage of resin synthesis and the curing behavior of a urea resin-melamine mixture. J.Jap.Wood Res.Soc. 37 (11): 1050-1055.

Jóźwiak M.(1998): Badania nad otrzymywaniem i właściwościami klejowych żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych do produkcji sklejki wodoodpornej. (maszynopis rozprawy doktorskiej w Bibliotece Głównej AR w Poznaniu).

Kissinger H.E. (1957): Reaction kinetics in differential thermal analysis. Ann.Chem. 29 (11): 1702-1706.

Kohl W.S., Frei J., Trethwey B.R. (1996): Characterization of the cure process in melamine-formaldehyde laminating resins using high-pressure differential scanning calorimetry. Tappi J. 79(9): 199-205.

Mizumachi H. (1973): Activation energy of the curing reaction of urea resin in the presence of woods. Wood Sci. 6(1): 14-18 .

Pizzi A., Panamgama L.A., (1995): Diffusion hindrance vs. wood induced catalytic activation of MUF adhesives polycondensation. J.Appl.Polym.Sci. 58: 109-115.

Proszyk S. (1991): Investigations upon the hardening process of urea-formaldehyde glue resins in presence of selected fillers. X Sympózium. Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle. Zbornik referatov. Zvolen: 296-302.

Proszyk S., Krystofiak T., Kasprzyk H., Jóźwiak M. (1996): Studies on the kinetics of the gelation process of the urea-formaldehyde glues. Annals of Warsaw Agricultural University-SGGW, Forest and Wood Technology 47: 47-54.

Ramiah M. V., Troughton G.E. (1970): Thermal studies on formaldehyde glues and cellobiose-formaldehyde glue mixtures. Wood Sci. 3(2): 120-125.

Starkopf J.A. (1992): Curing rate of urea-formaldehyde adhesives. Transactions Tallinn Techn. Univ. 731: 38-44.

Starkopf J.A., Christjanson P., Kaps T. (1993): Curing and adhesion of alklyoresorcinol resins. Roczniki AR w Poznaniu. Chemiczna Technologia Drewna 250(25): 129-138.

Szesztay M., Laszlo-Hedvig Z., Kovacsovics E., Tudos F. (1993): DSC application for characterization of urea formaldehyde condensates. Holz als Roh- u.Werkst. 51: 297-300.

Szesztay M., Laszlo-Hedvig Z., Nagy P., Tudos F. (1996): DSC characterization of urea formaldehyde condensates. II. Experiences with high pressure DSC cell. Holz als Roh- u.Werkst. 54: 399-402.

Troughton E.G., Chow S. (1975): Effect of fortifier addition on the curing reactions of urea-formaldehyde adhesives. Holzforsch. 29(6):214-217.

STUDIES ON THE GELATION AND CURING PROCESSES OF MELAMINE-UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE RESINS APPLIED IN PRODUCTION OF WOOD BASED MATERIALS

Summary

Studies of gelation and hardening processes of MUF resins with the viscometrical and thermal analysis methods. It was stated among others that the process of preliminary gelation described on the base of the viscometrical method in the range of temperature 50 -70°C for the majority of tested glue mixtures took place accordingly to the similar mechanism , and its reaction order is contained in the range 1.34 - 1.55.

Adresy autorów:
dr inż. Mariusz Jóźwiak
mgr inż. Witold Jabłoński
Instytut Technologii Drewna
Zakład Klejów i Klejenia
60-654 Poznań, ul. Winiarska 1
prof. dr hab. inż. Stanisław Proszyk
Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego
Katedra Klejenia i Uszlachetniania Powierzchni
60-627 Poznań ul.Wojska Polskiego 38/42
POLAND