FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 32, 2001

BADANIA WPŁYWU DŁUGOTRWAŁEGO TERMICZNEGO UTWARDZANIA NA WŁAŚCIWOŚCI KLEJOWYCH ŻYWIC MELAMINOWO-MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWYCH

Mariusz Jóźwiak[1)], *Stanisław Proszyk*[1,2)]

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

Badano odporność na działanie wrzącej wody, utwardzonych klejowych polikondensatów melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych (MUF). Z wykorzystaniem analizy termicznej TG scharakteryzowano proces rozkładu żywicy, opisując jego kinetykę przy użyciu metod Kissingera i Ozawy-Flynna-Walla. Określono strukturę chemiczną przy zastosowaniu spektroskopii akustycznej FTIR-PAS.

Słowa kluczowe: żywica MUF, utwardzanie, analiza termiczna, kinetyka procesu, spektroskopia FTIR-PAS

WSTĘP

Podstawową przyczyną obniżania się wytrzymałości spoin z klejów aminowych poddanych testom starzeniowym są procesy hydrolityczne zachodzące w utwardzonych żywicach. Czynnikami wpływającymi na ich przebieg są przede wszystkim oddziaływania wody i pozostałości kwasowego utwardzacza znajdującego się w spoinie klejowej (Higuchi i Sakata 1979, Yamaguchi, Higuchi i Sakata 1980, 1989). Procesom tym towarzyszą zmiany objętościowe utwardzanego polikondensatu, wywołane absorbcją i desorbcją wilgoci z grup metylolowych oraz postępująca powolna polikondensacja grup funkcyjnych z odszczepianiem się wody i formaldehydu (Myers 1982, Dutkiewicz 1983). Powyższe zmiany przyczyniają się do powstawania naprężeń wewnętrznych typu skurczowego.

Struktura molekularna usieciowanych żywic aminowych, nie dających się bez rozkładu rozpuścić sprawia, że wspomniane procesy nie zostały dotąd w pełni wyjaśnione, a na ich temat istnieje wciąż wiele hipotez. W opublikowanych pracach (Steiner i Warren 1987, Yin Deglise i Masson 1995, Kamoun, Pizzi i Garcia 1998, Lu i Pizzi 1998) wykazano, że proces utwardzania tych żywic na charakter nieciągły i wieloetapowy. Lu i Pizzi 1998 przedstawili propozycję mechanizmu utwardzania się żywic aminowych, który polega na formowaniu się tzw. "splątanej" (z ang. "entanglement") sieci, a następnie tworzeniu się uporządkowanej struktury żywicy. Przyjmuje się, że udział "splątanej" sieci w utwardzonym polikondensacie może obniżać zarówno właściwości kohezyjne jak i adhezyjne spoiny klejowej. Zhao i Pizzi 2000 wykazali korzystny wpływ termicznego dotwardzania żywic MUF na właściwości mechaniczne uzyskanych płyt wiórowych.

Mając na uwadze powyższe, podjęto modelowe badania eksperymentalne, których celem było określenie wpływu długotrwałego termicznego utwardzania warstw klejowych z żywicy MUF na jej zmiany strukturalne. Zakres pracy obejmował oznaczenie termoodporności i odporności na wrzącą wodę oraz badania w spektroskopii akustycznej FTIR-PAS.

MATERIAŁ I METODY

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 przylepność (Jóźwiak 1998, 1999). Polikondensat charakteryzował się następującymi właściwościami fizyko-chemicznymi: zawartość umownej suchej substancji – 63,0%; czas żelowania w 100°C – 85 s; pH –9,14; lepkość dynamiczna - 840 mPa·s.

Przygotowywano masy klejowe z żywicy MUF przy udziale utwardzacza NH_4Cl w ilości 0,8% w przeliczeniu na suchą substancję żywicy. Masy klejowe nakładano aplikatorem na powierzchnię folii aluminiowych, w postaci warstw o grubości 1,5±0,1mm, które po wstępnym zasuszeniu, utwardzano w temp. 120±2°C i czasie wynoszącym odpowiednio 10, 20, 30 min oraz 1, 2, 4, 16 h. Parametry powyższe wybrano na podstawie wyników badań wstępnych.

Utwardzone kleje, wstępnie rozdrabniano sposobem udarowym, po czym mielono w młynku wirnikowym w czasie 60 s. Uzyskany granulat frakcjonowano na sitach o wymiarach kwadratowych oczek wynoszących odpowiednio 0,5-0,2-0,1 mm w czasie 5 min. Odporność utwardzonych klejów na działanie wrzącej wody przeprowadzono metodą ekstrakcji z użyciem wody destylowanej, stosując frakcję 0,2÷0,5 mm. Ekstrakcję prowadzono w kolbie kulistej z chłodnicą zwrotną, odpowiednio w czasie 1, 2, 4 i 24 h. Wyekstrahowaną żywicę suszono w temp. 40°C w cieplarce z wymuszonym obiegiem powietrza, do osiągnięcia stałej masy. Następnie obliczano udział frakcji nierozpuszczalnej we wrzącej wodzie. Wynik stanowił średnią arytmetyczną z 6 powtórzeń.

Do analiz spektroskopowych w zakresie FTIR–PAS, użyto frakcję poniżej 0.1 mm, stosując aparat Bomem 152 z komorą akustyczną MTEC 100. Widma rejestrowano z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie liczb falowych 700÷3700 cm^{-1}, przyjmując uśrednione wartości z 16 pojedynczych skanów.

Badania termoodporności przeprowadzono przy użyciu termograwimetru Shimadzu TA-50I, w otwartym cylindrycznym naczyńku platynowym, wykonując analizy w atmosferze powietrza przy następujących warunkach pomiaru:

– masa próbki	9±1 mg
– szybkość ogrzewania	5÷20 deg/min
– zakres temperatury	30÷700°C
– substancja wzorcowa	α-Al_2O_3 .

Na podstawie ogólnych założeń teorii Kissingera 1957 oraz Ozawy-Flynna-Walla (Ozawa 1965, Flynn i Wall 1966) obliczono parametry kinetyczne poszczególnych etapów procesu termicznego rozpadu polikondensatu. Metoda Kissingera (punktowa) opiera się na założeniu, że dla różnych prędkości ogrzewania, maksimum temperaturowe występuje w punkcie odpowiadającym największej prędkości rozpadu dla badanego układu. Wartość pozornej energii aktywacji (E_a) reakcji utwardzania wyznacza się sposobem graficznym z poniższej 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 DTG.

Po obliczeniu wartości E_a wyznaczano współczynnik przedeksponencjalny (A_o).

W izokonwersyjnej teorii zaproponowanej przez Ozawa-Flynn-Wall, charakterystyczne temperatury wyznaczane są dla przyjętych, stałych stopni konwersji (α) wg równania:

$$\log(\phi) = [\log A_o \frac{E_a}{R} - 2.315 - \log F(\alpha)] - 0.457 \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_\alpha}\right)$$

w którym: T_α - temperatura przy danym stopniu rozpadu.

Wartość $F(\alpha)$ wyznacza się z poniższej zależności:

$$F(\alpha) = \ln \frac{1}{(1-\alpha)}$$

WYNIKI BADAŃ

Odporność utwardzonych mas klejowych na działanie wrzącej wody przedstawiono w tabeli 1 oraz na rys.1. Analizując uzyskane wyniki stwierdzić można, że odporność ta intensywnie wzrastała dla żywic utwardzanych w czasie do 1h, po czym utrzymywała stały poziom.

Analizując kształtowanie się rozpuszczalności w zależności od czasu trwania ekstrakcji, największe zmiany stwierdzono po upływie 1h prowadzenia tego procesu, nieznaczne w zakresie 2÷24h. W powyższym kontekście nasuwa się obserwacja o charakterze metodycznym wskazująca, że jako miarodajny dla oceny odporności utwardzonych żywic MUF na działanie wrzącej wody, można przyjąć wyniki ekstrakcji prowadzonej w czasie 1h.

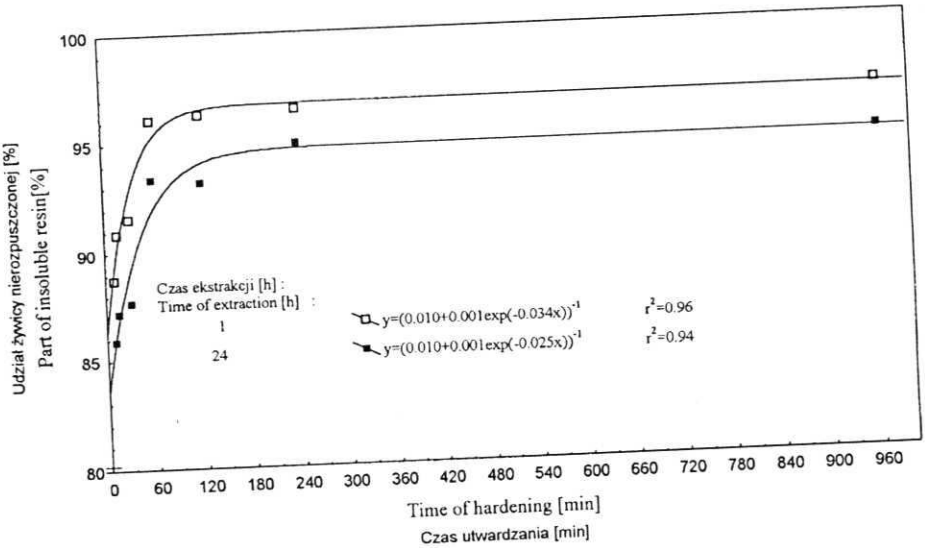
Tabela 1

Table 1

Odporność na wrzącą wodę utwardzanych w zróżnicowanym czasie żywic MUF określona na podstawie frakcji nierozpuszczalnej

Durability on boiling water of MUF resin hardened in various time expressed as insoluble fraction

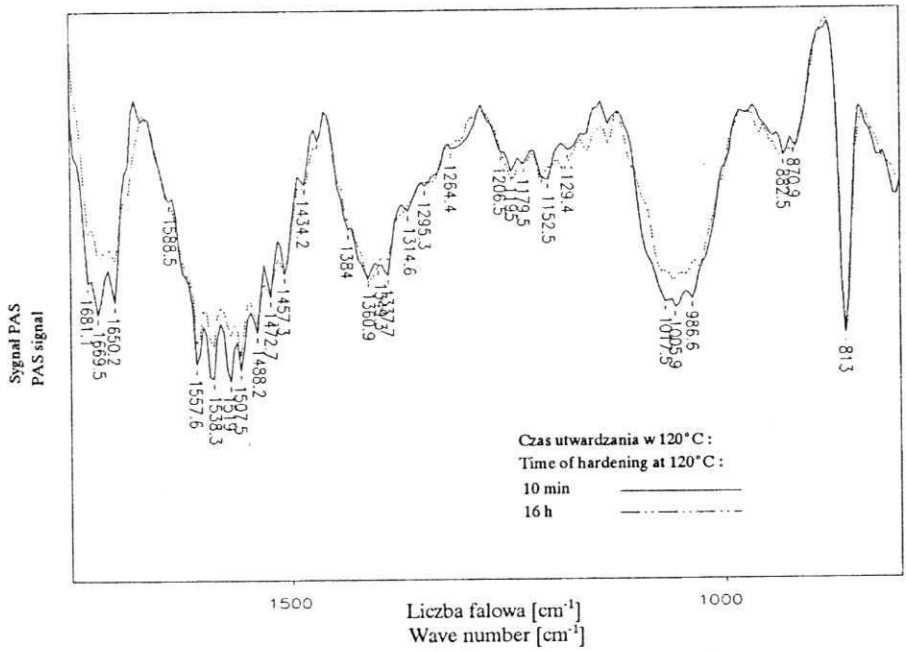
Czas ekstrakcji (h) Time of extraction (h)	Czas utwardzania w 120°C (min) Time of hardening in 120°C (min)						
	10	15	30	60	120	240	960
	Udział frakcji nierozpuszczającej się we wrzącej wodzie (%) Part of insoluble fraction in boiling water (%)						
1	88,8	90,9	91,6	96,3	96,3	97,5	96,9
2	87,9	88,6	89,9	95,2	95,3	96,2	96,2
4	86,4	87,6	87,9	94,7	94,0	95,3	94,9
8	86,4	87,3	87,8	94,0	93,4	95,0	94,9
24	85,9	87,2	87,7	93,4	93,2	94,9	94,8



Rys. 1. Udział frakcji żywicy MUF nierozpuszczalnych we wrzącej wodzie w funkcji czasu utwardzania dla ekstrakcji 1 i 24 h

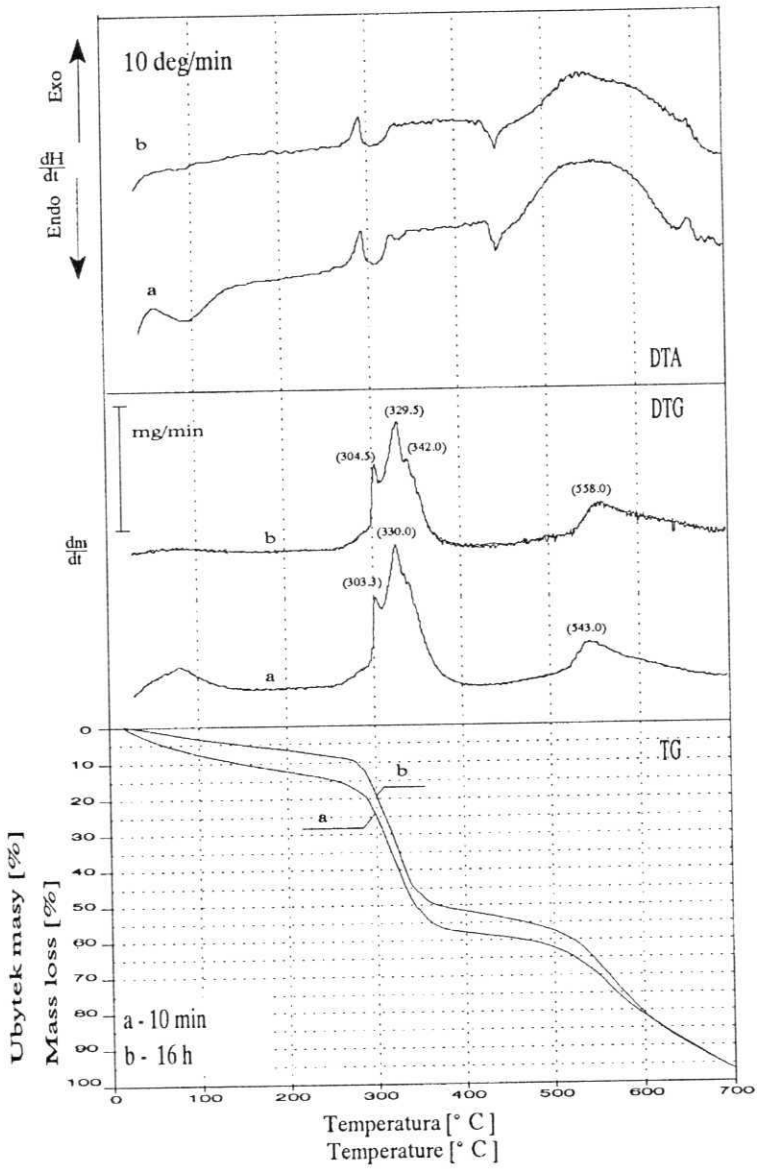
Fig. 1. Changes of content of insoluble fraction of MUF resin in boiling water in function of hardening time for extraction during 1 and 24 h

Na rys. 2 zobrazowano przykładowe widma FTIR-PAS utwardzonej żywicy MUF W prezentacji pominięto zakres liczb falowych 3700÷3000 cm^{-1}, w którym występuje szerokie rozmyte pasmo w przedziale 3600÷3000 cm^{-1} będące wynikiem nakładających się kilkunastu drgań νNH, νOH oraz νCH w zakresie 3000÷2850cm^{-1}. Na przebieg tych pasm nie wpływał czas utwardzania. Zauważalne zróżnicowanie występowało dla pików zlokalizowanych w przedziale liczb falowych 1700÷750 cm^{-1}. Porównując widma, na podstawie przypisań literaturowych (Myers 1982, Jada 1998), stwierdzono nieznaczne obniżanie się intensywności drgań νCO w CH_2OH, νCOC w zakresie 1080÷970 cm^{-1}, νC=O i δNH dla 1680÷1650 i 1560÷1500cm^{-1} oraz minimalny wzrost intensywności $\nu_{as.}$=N-CH_2-N= w zakresie 1150÷1130 cm^{-1}. Mogłoby to sugerować, że zmiany zachodzące w czasie długotrwałego utwardzania, przejawiają się w obniżaniu ilości grup hydroksylowych i wiązań metylenoeterowych oraz podwyższaniu się udziału wiązań metylenowych, co tłumaczyć można powolnym procesem odszczepiania się lub/i łączenia grup metylolowych ze z niepodstawionymi grupami –NH_2 w melaminie i moczniku oraz przekształcaniu się wiązań dimetylenoeterowych w metylenowe z odszczepianiem się formaldehydu. Efektem tych zmian jest wzrost usieciowania polikondensatu.



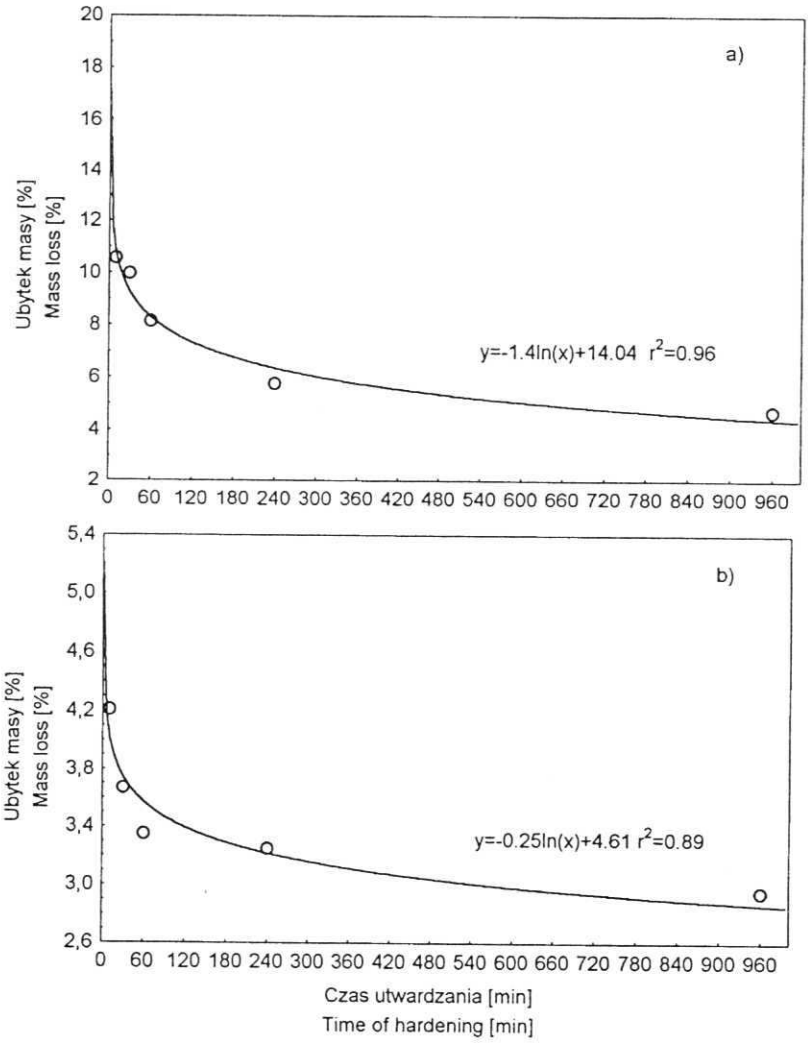
Rys. 2. Widma FTIR-PAS żywicy MUF utwardzonej w temperaturze 120°C i czasie 10 min i 16 h
Fig. 2. FTIR-PAS spectra of MUF resin hardened in temperature 120°C and time 10 min and 16 h

Termogramy procesów rozpadu masy klejowej utwardzonej w temp. 120°C i czasie odpowiednio 10 min i 16 h przedstawiono na rys.3. Analiza termograwimetrycznych krzywych DTG i TG, wskazuje na zbliżony przebieg procesu rozpadu żywic utwardzanych w zróżnicowanym czasie.



Rys. 3. Termogramy procesów rozpadu żywicy MUF utwardzanej w czasie 10 min i 16 h
Fig. 3. Thermograms of the decomposition processes of MUF resin hardened in 10 min and 16 h

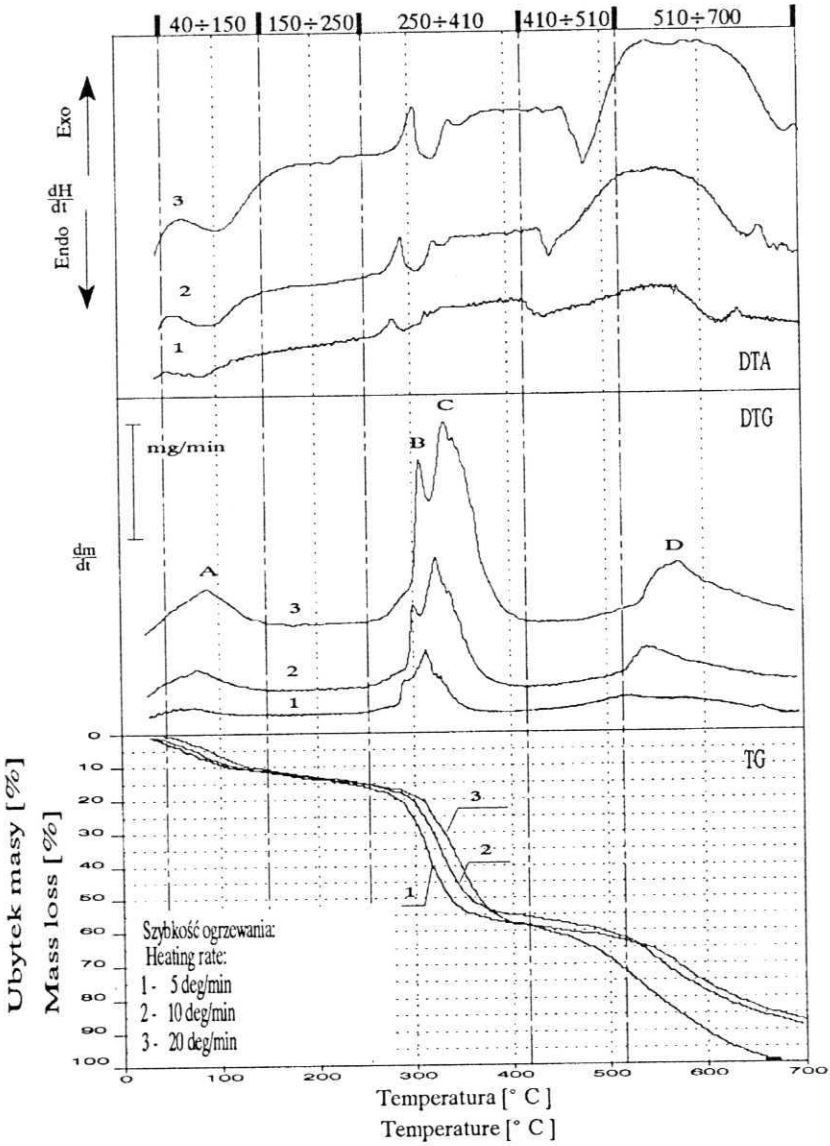
Na rys. 4 zaprezentowano dynamikę ubytków masy żywicy w zakresie 40÷250°C, w dwóch podzakresach 40÷150°C i 150÷250°C. Analizując uzyskane dane, można zaobserwować zbliżony charakter obu przebiegów z charakterystycznym przegięciem zastosowanej do aproksymacji krzywej logarytmicznej, po czasie utwardzania wynoszącym 1 h. Zależność ta koresponduje z rezultatami badań odporności na wrzącą wodę.



Rys. 4. Wpływ czasu utwardzania w 120°C żywicy MUF na ubytek masy w wybranych zakresach temperatury: a) 40-150°C; b) 150-250°C

Fig. 4. Effect of time of hardening in 120°C MUF resin on the mass loss in selected range of temperature: a) 40-150°C; b) 150-250°C

Na rys. 5 zaznaczono punkty charakteryzujące maksymalną prędkość rozkładu, wyrażoną ubytkiem masy. Dla punktów tych na podstawie teorii Kissingera wyznaczono pozorną energię aktywacji, której wartości podano w tabeli 2.



Rys. 5. Wpływ szybkości ogrzewania na przebieg termicznego rozpadu żywicy MUF, utwardzonej w temperaturze 120°C i czasie 10 min

Fig. 5. Effect of heating rate on the course of thermal decomposition of MUF resin, hardened in temperature 120°C and time 10 min

Tabela 2

Table 2

Parametry kinetyczne procesu termicznego rozpadu utwardzonej żywicy MUF obliczone metodą Kissingera

Kinetics parameters of the process of thermal decomposition of hardened MUF resin calculated by Kissinger's method

Zakres temperatury (°C) Range of temperature (°C)	Punkty na krzywej DTG (rys.5) Points on TG curve (Fig.5)	Parametry kinetyczne Kinetics parameters			
		E_a	$k \cdot 10^4$	A_o	r^2
		kJ/mol kJ/mole	s^{-1}	min^{-1}	(-)
71÷94	A	58,7	113,5	$2.52 \cdot 10^8$	0,997
296÷314	B	180,1	132,8	$1.21 \cdot 10^{16}$	0,960
317÷340	C	168,4	114,4	$2.35 \cdot 10^{14}$	0,960
525÷584	D	119,5	42,7	$8.18 \cdot 10^6$	0,976

Dla najintensywniejszego etapu procesu rozpadu w zakresie 250÷410°C stosując metodę Ozawa-Flynn-Wall wyliczono parametry kinetyczne, które zawarto w tabeli 3. Uzyskane wartości parametrów kinetycznych są zbliżone do otrzymanych na podstawie teorii Kissingera (punkty B i C w tabeli 2 i na rys. 5).

Tabela 3

Table 3

Parametry kinetyczne procesu termicznego rozpadu utwardzonej żywicy MUF w zakresie 250÷410°C obliczone metodą Ozawa-Flynn-Wall

Kinetics parameters of the process of thermal decomposition of hardened MUF resin in the range 250÷410°C calculated by Ozawa-Flynn-Wall's method

Zakres temperatury (°C) Range of temperature (°C)	Stopień konwersji α (%) Degree of conversion α (%)	Parametry kinetyczne Kinetics parameters		
		E_a	A_o	r^2
		kJ/mol kJ/mole	min^{-1}	(-)
294÷312	10	186,5	$6.16 \cdot 10^{16}$	0,983
301÷320	20	179,6	$9.21 \cdot 10^{15}$	0,962
308÷329	30	170,9	$1.05 \cdot 10^{15}$	0,988
313÷336	40	163,7	$1.91 \cdot 10^{14}$	0,994
318÷343	50	154,7	$2.76 \cdot 10^{13}$	0,999
320÷349	60	142,9	$2.44 \cdot 10^{12}$	0,998
326÷355	70	141,8	$1.99 \cdot 10^{12}$	0,998
333÷363	80	142,2	$2.31 \cdot 10^{12}$	0,996
342÷372	90	140,2	$2.01 \cdot 10^{12}$	0,987
349÷380	95	141,4	$3.58 \cdot 10^{12}$	0,972

Analizując uzyskane wartości parametrów kinetycznych rozpadu można stwierdzić, że pierwsze maksimum (pik endotermiczny na krzywej DTA) związane jest z desorbcją wody i formaldehydu. Wartość E_a jest zbliżona do uzyskanej w badaniach procesów żelowania klejów ciekłych (Jóźwiak i Proszyk 1996). Procesowi głównego rozpadu w zakresie 250÷410°C towarzyszy kilka pików egzo- i endotermicznych. Energia aktywacji na początku procesu kształtuje się na poziomie 190 kJ/mol, a następnie maleje do wartości 140 kJ/mol. Po okresie stabilizacji w zakresie 410÷510°C następuje proces całkowitego rozpadu w silnie egzotermicznej reakcji utleniania.

Na podstawie wyników badań oraz przesłanek literaturowych, można wyszczególnić następujące charakterystyczne etapy zachodzące w procesie rozpadu żywic MUF, które zaznaczono na rys. 5. Ubytki masy dotyczące poniżej wyszczególnionych zakresów, dla kleju utwardzanego w czasie odpowiednio 10 min i 16 h podano w nawiasach.

40÷150°C odparowanie wody i niskocząsteczkowych lotnych produktów sieciowania; odszczepianie się grup metylolowych (Braun i Ritzert 1987, Zeman i Tokarova 1992) - ubytek masy (10,3 ÷5,1)%

150÷250°C rozpad wiązań metylenoeterowych, zapoczątkowanie procesu dezaminacji, obserwuje się zmianę barwy żywicy z białej na kremową, ubytek masy (4,2÷2,9)%

250÷410°C rozpad wiązań metylenowych, proces dezaminacji z powstawaniem stabilnych termicznie struktur pierścieniowych mocznika łączącego się z tlenem oraz wielopierścieniowych związków melaminy, wydzielanie się produktów gazowych: amoniak, ditlenek węgla, formaldehyd , lotnych amin (Hirata, Kawamoto i Okuro 1991, Devallencourt i in. 1995), najintensywniejszy rozpad usieciowanej żywicy następuje w zakresie 280÷380°C, obserwuje się zmianę barwy żywicy z kremowej na czarną, ubytek masy (39,3÷41,9)%

410÷510°C proces dezaminacji z minimalnym wydzielaniem substancji lotnych i zapoczątkowaniem procesu utleniania z emisją głównie amoniaku i lotnych amin (Braun i Günther 1984, Braun, Abro i Ritzert 1985), ubytek masy (5,8÷5,9)%

510÷700°C rozpad wiązań N-C w cyklicznych strukturach powstałych na bazie mocznika i w pierścieniu triazynowym melaminy, intensywny proces utleniania, wydzielanie się amoniaku, cyjanowodoru oraz tlenku i ditlenku węgla (Devallencourt i in. 1995).

Reasumując wyniki przeprowadzonych badań, stwierdzić można, że zbliżone rezultaty w zakresie odporności utwardzonych żywic MUF na działanie wrzącej wody uzyskali Wirpsza i in. 1996, którzy analizowali polikondensaty, otrzymywane poprzez rozpuszczenie melaminy w reaktywnym rozpuszczalniku acetonowo-formaldehydowym z dodatkiem mocznika. Zważywszy, że uzyskana żywica cechowała się podobną zawartością melaminy do analizowanego w badaniach polikondensatu, można zaprezentować pogląd, że odporność ta, uzależniona jest przede wszystkim od udziału melaminy. Zgodne jest to z rezultatami badań Higuchi i in. 1991,1992 którzy stwierdzili, że strukturę przestrzenną utwardzonego polikondensatu MUF w pierwszej kolejności tworzą oligomery pochodnych melaminy.

Biorąc pod uwagę udział frakcji nierozpuszczalnej we wrzącej wodzie oraz ubytek masy w temperaturze 40÷150°C i 150÷250° C, stały stopień konwersji oraz usieciowania uzyskuje się dla żywicy utwardzanej w 120°C i czasie 1 h, co koresponduje z cytowanymi wcześniej wynikami badań Zhao i Pizzi 2000.

Przebieg termicznego rozpadu żywicy swym charakterem zbliżony jest do prezentowanych przez Brauna i Ritzerta 1987 termogramów dla żywic MUF stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Należy podkreślić, że niezależne zastosowanie metody punktowej i izokonwersyjnej do kinetycznego opisu termicznego rozpadu polikondensatów MUF poszerza możliwości charakteryzowania tego procesu.

WNIOSKI

1. Końcowy stopień konwersji klejowej żywicy MUF z udziałem utwardzacza NH_4Cl osiąga się po 60 min utwardzaniu w temperaturze 120°C.
2. Ubytek masy w zakresie temperatury 40÷250°C uzależniony jest od stopnia usieciowania polikondensatu.
3. Najintensywniejszy etap termicznego rozpadu żywic MUF przebiega w zakresie 280÷380°C i jest niezależny od stopnia usieciowania żywicy.

Praca wpłynęła do Redakcji w marcu 2001

LITERATURA

Braun D., Abro M.L., Ritzert H.J. (1985): Gemeinsame Kondensation von Harnstoff, Melamin und Formaldehyd. I Einfluß der Reaktionsparameter. Angew. Macromol. Chem. 135: 193-210.

Braun D., Günther P. (1984): Untersuchungen zur Thermoanalyse von Harnstoff- Formaldehyd-Schäumen. Angew. Macromol. Chem. 128: 1-14.

Braun D., Ritzert H.J. (1987): Eigenschaften und Verarbeitbarkeit von Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen. Kunststoffe 77 : 1264-1267.

Devallencourt C., Saiter J.M., Fafet A., Ulbrich E. (1995): Thermogravimetry / Furrier transform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin. Thermochim. Acta 259: 143-151.

Dutkiewicz J. (1983): Hydrolytic degradation of cured urea-formaldehyde resin. J.Appl.Polym.Sci. 28: 3313-3320.

Flynn J.H., Wall L.A. (1966):A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Polymer Letters 4: 323-328.

Higuchi M., K., Sakata I. (1979): Studies on the improvement of urea-formaldehyde resin adhesives I. A possibility of water resistance improvement. J.Jap.Wood Res.Soc. 25 (7): 496-502.

Higuchi M., Tajima S., Irita H., Roh J.K., Sakata I. (1991): 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.

Higuchi M., Honda T., Tajima S., Sakata I. (1992): Curing behavior and polymeric structures of melamine-urea-formaldehyde resin adhesives III. Polymeric structure deduced from behavior of a cured resin toward acid hydrolysis. J.Jap.Wood Res.Soc. 38 (4):374-381.

Hirata T., Kawamoto S., Okuro A. (1991): Pyrolysis of melamine-formaldehyde and urea-formaldehyde resins. J.Appl.Polymer Sci.42: 3147-3163.

Jada S.S. (1988): The structure of urea-formaldehyde resins. J.Appl.Polymer Sci.35: 1573-1592.

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

Jóźwiak M. (1999): Wpływ składu masy klejowej i temperatury klejenia na właściwości sklejek wytworzonych przy zastosowaniu żywicy melaminowo-mocznikowo- formaldehydo- wej i różnych rodzajów fornirów po testach wodoodpornościowych i starzeniowych. Prace ITD 43(157/158):46-67.

Jóźwiak M., Proszyk S. (1996): Some aspects of curing processes of MUF wood adhesives. Part I. Influence of some modifiers on the kinetics of thermosetting. Mat. I Symp.: Vybrané procesy pri chemickom spracovaní dreva. Zvolen : 299-305.

Kamoun C., Pizzi A., Garcia R. (1998): The effect of humidity on crosslinked and entanglement networking of formaldehyde based wood adhesives. Holz a.Roh-u.Werkst. 56: 235-243.

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

Lu Y., Pizzi A. (1998): Curing conditions effects on characteristics of thermosetting adhesive bonded wood joints. Part 1: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives. Holz a.Roh-u.Werkst. 56 : 339-346.

Myers G. E. (1981): Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared. J. Appl. Polym.Sci. (26): 747-764.

Myers G.E. (1982): Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins. Wood Sci.15(2) :127-138.

Ozawa T. (1965): A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of the Chemical Society of Japan 38: 1881-1886.

Steiner P.R., Warren S.R. (1987): Behavior of urea-formaldehyde wood adhesives during early stages of cure. For.Prod.J. 37(1): 20-22.

Wirpsza Z., Kucharski M., Lubczak J., Malinowska E., Leśnikowska R. (1996): Kleje melaminowe do drewna z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach. Mat. Zjazdu Naukowego PTCh SIiTPCh. S-14 Poznań: H-10.

Yamaguchi H., Higuchi M., Sakata I. (1980): Hydrolytic dissolution of a hardened urea- formaldehyde resin. J.Jap.Wood Res.Soc. 26 (3): 199-204.

Yamaguchi H., Higuchi M., Sakata I. (1989): Durability of urea-formaldehyde resin adhesive. Effect of pH of the adhesive resin layer. Jap.Wood Res.Soc. 35 (9): 801-806.

Yin S., Deglise X., Masson D. (1995): Thermomechanical analysis of wood / aminoplastic adhesives joints cross-linking - UF, MUF, PMUF. Holzforsch. 49 (6) : 575-580.

Zeman S., Tokarova L. (1992): Thermogravimetric analysis of urea-formaldehyde polycondensates. Thermochim. Acta 202: 181-189.

Zhao C., Pizzi A. (2000): Hot postcuring improvement of MUF particleboards and its temperature forecasting model. Holz a. Roh-u.Werkst. 58: 307-308.

INVESTIGATIONS EFFECTS OF LONG TERM HARDENING ON THE PROPERTIES OF MELAMINE-UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE RESINS

Summary

The scope of this paper was the knowledge of long term hardening of glue layer of MUF resin on structural changes with used DTA,TG, and FTIR-PAS analysis, and extraction in boiling water.

It was stated among others that: most intensive decomposition took place in the range 280 - 380°C, the mass losses in 40-250°C is dependent upon degree of crosslinking, and independent use of relative forms assumptions of the Kissinger's and izoconversion Ozawa –Flynn-Wall methods to the kinetics description of decomposition of MUF polycondensates in the considerable way, wideness characteristics of the analysed processes.

Adresy autorów:
dr inż. Mariusz Jóźwiak
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 Drewna
60-627 Poznań, ul. Wojska Polskiego 38/42
POLAND