

麦芽糖-尿素木材胶粘剂的合成与性能

王永贵¹ 张 慧¹ 张 曾¹ 张伟钢¹ 王晓宇² 耿庆保² 王从春²

(1.滁州学院材料与化学工程学院,滁州 239000;

2.安徽金禾实业股份有限公司,滁州 239000)

摘 要 以再生的绿色材料麦芽糖为原料,经碱化脱水后催化与尿素反应合成了一种类似于脲醛树脂的不含甲醛的麦芽糖-尿素胶粘剂。用单因素实验对反应条件进行了探索,对催化剂的种类及用量、反应温度、反应时间和 n (麦芽糖): n (尿素)进行了优选,得到胶粘剂合成的最佳工艺条件:催化剂选乙酸锌,用量为 1g,反应温度为 90℃,反应时间为 8h, n (麦芽糖): n (尿素)为 3.5,此时得到的麦芽糖-尿素胶粘剂的黏度为 1.3Pa·s;加入固化剂固化后测得胶粘剂的胶合强度达到 28.2MPa。红外光谱分析表明,麦芽糖可分解成 5-HMF;X 射线衍射仪及热重分析的结果表明,5-HMF 与尿素发生缩聚反应,制备的麦芽糖-尿素胶粘剂具有较高的热稳定性。

关键词 糖醛尿素树脂胶,尿素,木材胶粘剂,性能

Synthesis and property of maltose-urea wood adhesive

Wang Yonggui¹ Zhang Hui¹ Zhang Zeng¹ Zhang Weigang¹ Wang Xiaoyu²
Geng Qingbao² Wang Congchun²

(1.School of Materials and Chemical Engineering,Chuzhou University,Chuzhou 239000;

2.Anhui Jinhe Industrial Co.,Ltd.,Chuzhou 239000)

Abstract Maltose is a kind of biodegradable and renewable material,it was catalytic reacted with urea after alkaline dehydration,maltose-urea resin adhesive without formaldehyde was prepared successfully,which was similar to urea formaldehyde resin adhesive.The kinds of the catalysts and dosage were the first choice,reaction temperature, reaction time and the molar ratio of maltose and urea was explored by single factor experiment.The optimum values of these factors were found to be as follows:zinc acetate was used as catalyst and the weight of catalyst 1g, reaction temperature 90℃,reaction time 8h and the molar ratio of maltose and urea 3.5:1,in this case the optimal viscosity was 1.3Pa·s.The results showed that the bonding strength was reached 28.2MPa.The results of FT-IR,XRD,and TGA shown that maltose can be degraded for HMF and condensation polymerization of 5-HMF and urea,the adhesives was stability and environmentally friendly.

Key words sugar aldehyde urea resin adhesive,urea,wood adhesive,property

随着人民生活水平的提高,低毒、环保、节能的胶粘剂行业发生了很大变化,许多企业加大研发,努力研发适应现代社会的绿色品牌。酚醛树脂(PF)胶粘剂由于具有较好的性能和低廉的价格,早已应用于医疗、航天、木材加工和涂料等行业^[1-3]。然而,随着人们对绿色产品意识的增强,酚醛树脂中的甲醛残留问题引起了社会的关注^[4-6]。因此,绿色环保胶粘剂成为研发的重点。

有文献报道,糖在酸性或加热条件下,可以生成 5-羟甲基糠醛(5-HMF);而在催化剂参与下,一旦

有 5-HMF 生成,就可以与带羟基的物质,如尿素、缩二脲等聚合形成高黏度、水乳状的聚合物^[7-10]。笔者认为,在加热、酸碱催化作用下,麦芽糖也同样可以通过一系列反应生成活性单体 5-HMF,然后在催化剂的作用下与尿素发生缩聚反应。麦芽糖生成 5-HMF 的机理如图 1 所示。

为了从根源解决脲醛树脂中的甲醛残留,本研究设想选用可食用、可降解的麦芽糖为原料,预先对其进行碱化、脱水,然后在催化的条件下与尿素反应,合成一种低黏度、粘结性能良好的无醛绿色木材胶粘剂。

基金项目:国家自然科学基金项目(61705029);安徽省科技重大专项项目(16030801108);安徽省高校自然科学研究项目(KJ2017B05);滁州学院大学生创新创业训练项目(2018CXXL048)

作者简介:王永贵(1986-),男,讲师,主要研究方向为高分子材料改性和水性材料。

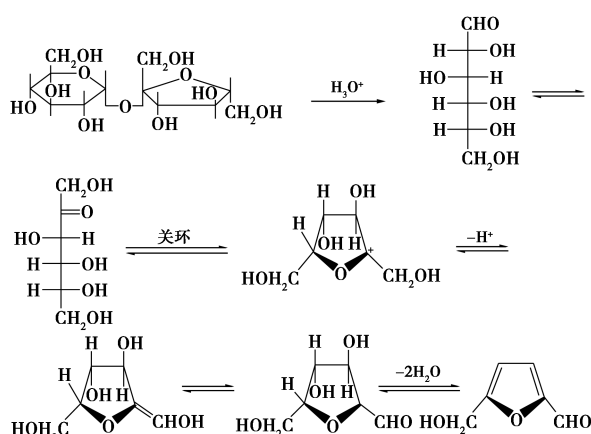


图 1 麦芽糖生成 5-HMF 的机理

1 实验部分

1.1 材料与设备

麦芽糖(食品级),北京澳博星生物有限责任公司;尿素(AR),天津博迪化工股份有限公司;乙酸锌

(AR),天津博迪化学试剂有限公司;邻苯二甲酸酐(AR),天津光复化学试剂有限公司。

DNJ-4 旋转黏度计,上海精密科学仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),郑州长城科工贸有限公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国 Thermo 公司;X-射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;同步热分析仪(SDT),美国 TA 仪器公司。

1.2 树脂胶粘剂的合成

在配有回流冷凝器、温度计、搅拌器的 250mL 三颈瓶中,按设定的比例加入麦芽糖、水和尿素,加热搅拌;在 50℃ 时溶解至无色透明液后,加入一定量的催化剂,搅拌均匀;再升高到特定的温度,保温搅拌反应一段时间,可得棕色的粘稠树脂胶粘剂,即麦芽糖-尿素胶粘剂;固化时在树脂中按比例加入固化剂邻苯二甲酸酐,在 120℃ 下加热固化。麦芽糖和尿素在碱性条件下的反应机理如图 2 所示。

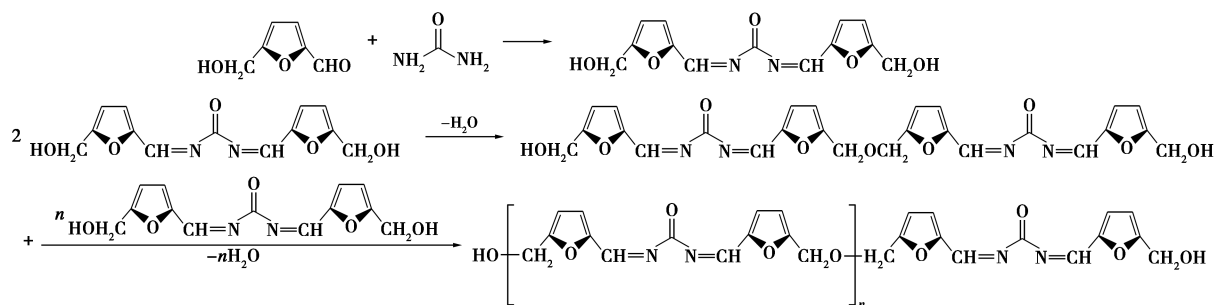


图 2 麦芽糖与尿素的反应机理

1.3 性能测试与表征

在 25℃ 下,用 NDJ-4 旋转黏度计测定麦芽糖-尿素胶粘剂的黏度。采用美国 Thermo 公司的 Nicolet 6700 型红外光谱仪测定其红外性能。采用美国 TA 仪器公司的同步热分析仪,以氮气 100.0mL/min, 15℃/min 的升温速率升温至 600℃,测定产品的热失重。用德国 Bruker 公司的 X-射线衍射仪测定 XRD。

2 结果与讨论

2.1 催化剂类型的选择

为了选择适当的催化剂类型及用量,其他反应条件一定时,以黏度为指标,研究了硫酸、氢氧化钠、乙酸锌、磷酸等催化剂对麦芽糖-尿素胶粘剂的影响,结果如图 3 所示。

由于不同类型的催化剂具有不同催化效果,选择适当的催化剂可以提高反应能力,催化剂用量也决定了反应速度的快慢。由图 3 可见,氢氧化钠的

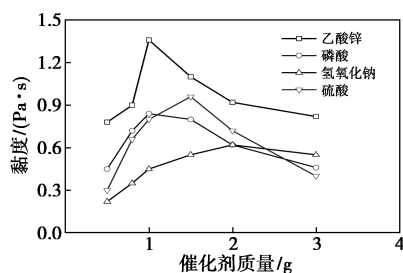


图 3 催化剂种类和用量对麦芽糖-尿素胶粘剂黏度的影响

催化效率最低,且用量较多;当其他条件一定时,乙酸锌对本实验的催化能力强过其他 3 种,而且用量比较少。这主要是因为金属盐催化剂能够提供多位催化活性中心,使更多的 5-HMF 与尿素参加聚合反应,故选用乙酸锌作为该反应的催化剂。

2.2 原料物质的量对反应的影响分析

原料的物质的量比对麦芽糖-尿素胶粘剂合成的性能有很大影响,如果反应不完全会直接影响产物的黏度和粘结性能。图 4 为 $n(\text{麦芽糖}):n(\text{尿素})$ 对反应过程的影响。

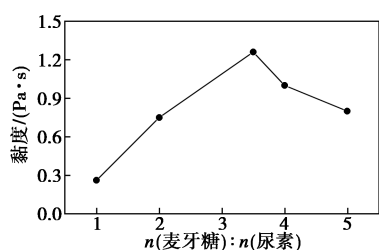


图 4 原料物质的量对麦芽糖-尿素胶粘剂黏度的影响

由图可见,随着 $n(\text{麦芽糖}):n(\text{尿素})$ 的增加,胶粘剂的黏度增大。这是因为随着麦芽糖用量的增加,5-HMF 与尿素聚合的几率随之增加,副反应也相对减小,反应效果越佳。但麦芽糖与尿素物质的量比过高时,反应程度不完全,甚至会阻止缩聚反应的进行,产品的黏度有下降趋势,这是因为麦芽糖过量,分解速率大于聚合速率。当 $n(\text{麦芽糖}):n(\text{尿素})=3.5$ 时,得到的麦芽糖-尿素胶粘剂的黏度为 $13\text{Pa}\cdot\text{s}$,且反应程度最高,产品的性能最佳。

2.3 反应时间对反应的影响分析

麦芽糖与尿素的反应过程为先脱水关环,后聚合的连续反应。反应时间的长短是一个很重要的影响因素,其实验结果如图 5 所示。

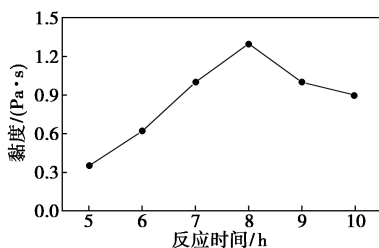


图 5 反应时间对麦芽糖-尿素胶粘剂黏度的影响

由图 5 可见,随着反应时间的延长,反应程度提高,麦芽糖-尿素胶粘剂的黏度增大;但在 8h 时出现拐点,之后反应趋于下降,继续延长反应时间,反应程度不再增加。所以,时间过长或者过短都对反应不利。这可能与生成的 5-HMF 的稳定性有关,若时间过长,会加快 5-HMF 的分解,所以选择 8h 作为最佳反应时间。

2.4 反应温度对反应的影响分析

图 6 为反应温度对麦芽糖-尿素胶粘剂黏度的

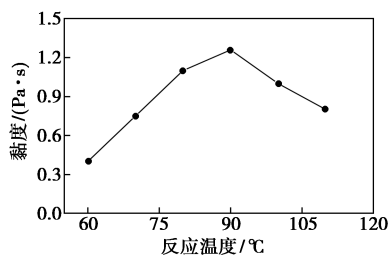


图 6 反应温度对麦芽糖-尿素胶粘剂黏度的影响

影响,由图可知,前期温度的升高,增加了反应活性,反应程度也高;当温度为 90°C 时,胶粘剂的黏度最大,反应程度最佳;之后,随着温度的升高,黏度反而下降。研究发现,温度过高反而不利于反应,此时产品颜色加深,甚至出现碳化,反应后性能变差。故确定最佳反应温度为 90°C 。

2.5 粘结强度研究

为了确保上述制备的麦芽糖-尿素胶粘剂有良好的粘结性能,本实验加入了 10% 的酸酐类固化剂,在木板涂胶后压力条件下,于 100°C 下固化 2h 后测其粘结强度(表 1)。表 1 列出了几种常见木材胶粘剂的粘结性能,可以看出,麦芽糖-尿素胶粘剂的粘结性能远高于木材胶粘剂白乳胶;虽然与脲醛胶粘剂在粘结性能上有些差距,但完全可用于木材的粘接。

表 1 麦芽糖-尿素胶粘剂与常见木材用胶粘剂粘结性能

名称	拉伸强度/MPa
201 酚醛胶粘剂	31.2~35.7
白乳胶(聚醋酸乙烯)	<3
脲醛胶粘剂 ^[11]	24~55
麦芽糖-尿素胶粘剂	18.5~28.2

2.6 结构与性能分析

2.6.1 FT-IR 分析

图 7 为麦芽糖-尿素胶粘剂的 FT-IR 谱图,由图可知,在 1410cm^{-1} 附近有 1 个很强的呋喃环的特征峰——环状双乙烯基醚的吸收峰,这是麦芽糖生成 5-HMF 中的呋喃环。由此可知,麦芽糖可分解生成 5-HMF,且分解后与尿素发生聚合反应。

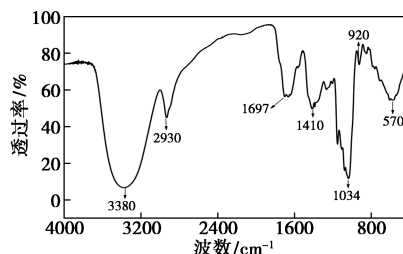


图 7 麦芽糖-尿素胶粘剂的 FT-IR 谱图

2.6.2 XRD 分析

图 8 是原料和产品的 XRD 图,由图可见,尿素[图 8(a)]的衍射强度很高,麦芽糖的衍射强度比麦芽糖-尿素胶粘剂[图 8(b)]稍弱。麦芽糖-尿素胶粘剂的衍射峰与原料的完全不同,且在 20° 处相应衍射峰变宽。这表明其结晶度增加,主要是因为整

个制备过程中,尿素和麦芽糖生成的 5-HMF 发生缩聚反应,聚合物均匀地分布在水溶液中,不会聚集成结晶体,说明树脂合成过程中不能以单分子形式存在,而是以聚合物的形式,在水中的溶解性能增强。

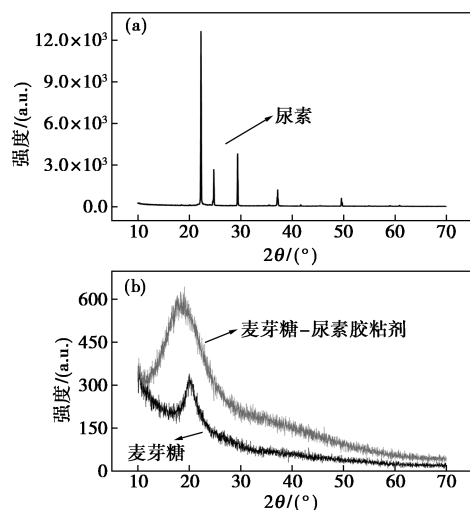


图8 麦芽糖-尿素胶粘剂的 XRD 图

[(a) 尿素; (b) 麦芽糖和麦芽糖-尿素胶粘剂]

2.6.3 热重分析

将产品干燥恒重后,研磨成粉,用美国 TA 仪器公司的同步热分析仪测定产品不同温度下的热失重,结果见图 9。

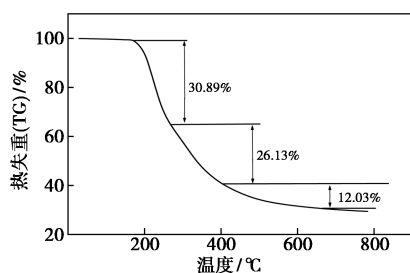


图9 麦芽糖-尿素胶粘剂的热失重图

从图 9 可以看出,麦芽糖-尿素胶粘剂从 174.5℃ 开始分解;随温度的升高,树脂失重增大,当温度达到 410.2℃ 时,失重率为 57.02%;继续升温,失重率缓慢;当温度达到 697℃ 时,失重率为 69.32%,此时再无分解。综合以上数据说明,麦芽糖-尿素胶粘剂具有良好的热稳定性。

3 结论

(1) 以可再生的绿色材料麦芽糖为原料,合成了一种类似于脲醛树脂的不含甲醛的胶粘剂,用单因

素实验探索,得到胶粘剂合成的最佳工艺条件:催化剂选用乙酸锌且用量为 1g,反应温度为 90℃,反应时间为 8h, $n(\text{麦芽糖}):n(\text{尿素})$ 为 3.5,此时的树脂黏度为 1.3Pa·s;加入固化剂固化后测得胶粘剂的胶合强度达到 28.2MPa,粘结性能远高于木材胶粘剂常用的白乳胶,接近脲醛胶粘剂的粘结性能,完全可用于木材的粘接。

(2) 以无醛麦芽糖代替甲醛,经碱化脱水后催化与尿素反应在水中合成了一种环保型胶粘剂,经 FT-IR、XRD 及热重分析结果表明,麦芽糖可脱水关环生成 5-HMF,并且与尿素发生聚合反应,在水中的溶解性能增加。

参考文献

- [1] Kurta S A, Fedorchenko S V, Chaber M V. Investigation of the stability of the modified urea formaldehyde resin[J]. *Polymers*, 2004, 49(1): 49-51.
- [2] 陈栓虎, 刘震, 胥学旺. 乳糖-间苯二酚树脂胶粘剂的合成[J]. *中国胶粘剂*, 2006, 15(10): 25-27.
- [3] 陈志安, 刘书林, 郭俊英, 等. 响应面优化法研究果糖间苯二酚树脂胶粘剂的合成[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(10): 8-11.
- [4] 王永贵, 郭俊英, 张晓露, 等. 响应面优化法研究蔗糖苯酚树脂胶粘剂的合成[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(1): 113-116.
- [5] 王永贵, 刘芷晴, 阙明君, 等. 响应面优化法研究己二酸/聚乙烯醇水凝胶的合成[J]. *应用化工*, 2015, 44(12): 2264-2267.
- [6] 王永贵, 葛秀涛, 李永红, 等. 聚乙烯醇/果糖缩糖绿色胶黏剂的合成[J]. *现代化工*, 2015, 35(10): 63-65.
- [7] Viswanathan, Tito, Gilton T. Improved internal bond strength of high-density particle boards containing formaldehyde-free whey-based resins on addition for phthalicanhydride[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1986, 25(2): 313-315.
- [8] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl and sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, 77(7): 705-708.
- [9] James Dumesic. Sugary recipe boosts grow-your-own plastics[J]. *Science*, 2006, 312(30): 1933.
- [10] Wang H, Li E Y, Li G Y. Optimization of draw bead design in sheet metal forming based on intelligent sampling by using response surface methodology[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 206(1): 45-55.
- [11] 李东光. 脲醛树脂胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 241-282.

收稿日期: 2018-08-01