

GDK: 824.831

Prispelo/Received: 16.11.2001
Sprejeto/Accepted: 11.12.2001

Izvorni znanstveni članek
Original scientific paper

VPLIV STOPNJE KONDENZACIJE MUF SMOL NA LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV

Dominika GORNIK BUČAR*, Tatjana STRNAD**, Bojan BUČAR***

Izvleček:

Melamin-urea-formaldehidne smole se zaradi svojih odličnih lastnosti, predvsem odpornosti na vlago in vodo ter brezbarvnosti lepilnega spoja veliko uporabljajo v lesni industriji. Kljub dejstvu, da je osnovna reakcija med melaminom in formaldehidom znana že dobrih sedemdeset let, so pogoji sinteze in molarna razmerja še vedno predmet raziskav. Različna molarna razmerja vstopnih surovin in različni pogoji sinteze močno vplivajo na lastnosti smole, njeno stabilnost in obnašanje v končni uporabi. V raziskavi smo osnovni smoli spremenili molarna razmerja in pogoje sinteze in analizirali vplive posameznih sprememb. Ker se reakcija kondenzacije z zaključkom sinteze ne konča, temveč se le upočasni, smo analizirali tudi značilnosti t.i. postarane smole.

Ključne besede: MUF smola, sinteza, kondenzacija, lastnosti lepilnih spojev, bukov furnir

INFLUENCE OF MUF RESIN CONDENSATION DEGREE ON ADHESIVE BOND PROPERTIES

Abstract:

Melamine-urea-formaldehyde resins with their excellent properties, in particular resistance to humidity and water and colourless adhesive bond, are widely used in the wood industry. In spite of the fact that the basic reaction between melamine and formaldehyde has been known for over seventy years, the conditions of synthesis and molar ratios continue to be a matter of research. Different molar ratios of input raw materials and different conditions of synthesis have a major impact on the properties of the resin, its stability and end use behaviour. In this research project, molar ratios and conditions of synthesis of the basic resin were modified, and the impact of each modification was analysed. As condensation reaction does not end once the synthesis is completed but merely decreases, we also analysed the properties of the so-called aged resin.

Key words: MUF resin, synthesis, condensation, adhesive bond properties, beech veneer

* doc.dr., BF, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1000 Ljubljana, SVN

** ing. kem. teh., Melamin d.d., Tomšičeva 9, 1330 Kočevje, SVN

*** doc.dr., BF, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1000 Ljubljana, SVN

VSEBINA**CONTENTS**

1	UVOD	
	INTRODUCTION.....	141
2	PREGLED LITERATURE	
	REVIEW OF LITERATURE.....	142
3	MATERIALI IN METODE	
	MATERIALS AND METHODS.....	145
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	
	RESULTS AND DISCUSSION.....	148
5	ZAKLJUČKI	
	CONCLUSIONS.....	152
6	POVZETEK	153
7	SUMMARY	154
8	VIRI	
	REFERENCES.....	155

1 UVOD INTRODUCTION

Melamin-urea-formaldehidna (MUF) smola se zaradi svojih odličnih lastnosti, med katerimi je najpomembnejša voodpornost, veliko uporablja v lepilih za lepljenje voodpornih ivernih in vezanih plošč ter zaradi brezbarvnosti tudi pri lepljenju furnirja. Sinteza MUF smol je bila znana že v poznih tridesetih letih prejšnjega stoletja (US patent 2,260,239 iz leta 1941, francoski patent 811,804 iz leta 1937). Pogoji sinteze in molarna razmerja med reaktanti so ključni dejavniki, ki določajo lastnosti smole, le-te pa določajo področje in način uporabe.

V raziskavi smo komercialni smoli (H97/1), ki se uspešno uporablja za lepljenje voodpornih izdelkov emisijskega razreda E-1, spremenili pogoje sinteze in sintetizirali manj kondenzirano smolo (H97/3). Poleg tega smo sintetizirali manj kondenzirano smolo z nekoliko večjim deležem uree (H97/4).

Osnovna reakcija med melaminom, ureo in formaldehidom je kondenzacija, ki je s prekinitvijo sinteze ne zaustavimo, temveč samo upočasnimo. Upočasnjena kondenzacija, ki se odraža kot naraščanje viskoznosti, poteka tudi med skladiščenjem smole, kar vpliva na njeno stabilnost, obstojnost in rok uporabe. Povečana stopnja kondenzacije je posledica nadaljevanja povezovanja polimernih molekul, kar pomeni manj prostih funkcionalnih skupin v smoli, preko katerih bi lahko potekla kohezija in adhezija. Zato smo v raziskavi preučili lastnosti tako imenovane postarane smole (H97/2). Merilo postaranosti nam je bila zgornja meja kinematične viskoznosti, ki jo predpisuje proizvajalec. Z analizo lastnosti postarane MUF smole smo ugotavljali možnost njene uporabe za lepljenje in lastnostih lepilnih spojev.

Namen raziskave je bila optimizacija pogojev sinteze z namenom, da bi obvladali proces in njegovo vodenje in povečali stabilnost smole. Lastnosti lepilnih spojev posameznih smol smo testirali na trislojnih furnirnih ploščah s standardiziranimi metodami.

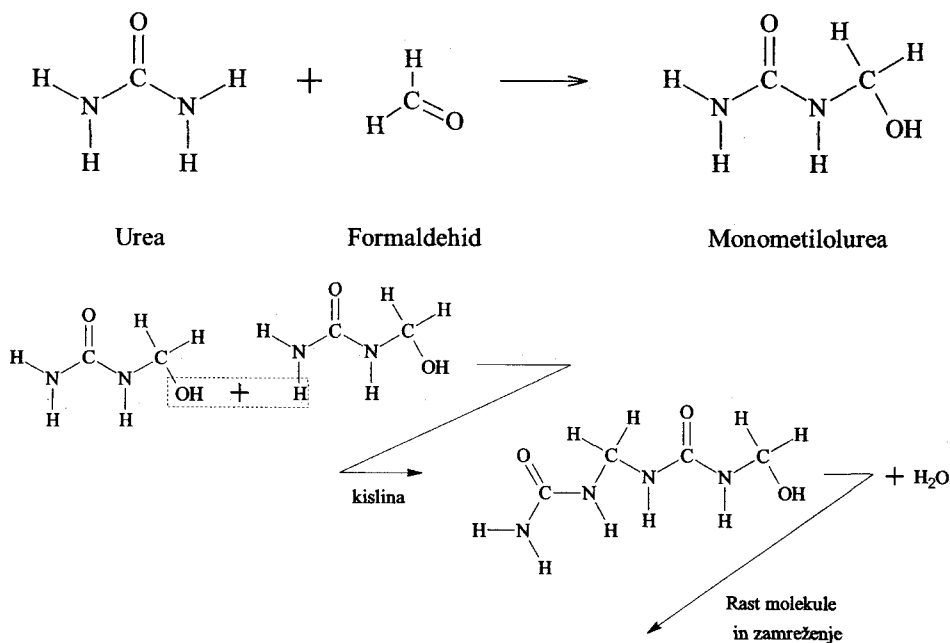
2 PREGLED LITERATURE REVIEW OF LITERATURE

Reakcijo med melaminom in formaldehidom so poznali že sredi tridesetih let preteklega stoletja in le dobrih deset let kasneje tudi reakcijo med melaminom, ureo in formaldehidom. Že manjši delež melamina močno izboljša lastnosti urea-formaldehidnih lepil (KOLLMANN 1975, PRESTIFILIPPO 1996).

Melamin-formaldehidne smole imajo v primerjavi z urea-formaldehidnimi smolami nekatere prednosti, med njimi so najpomembnejše: večja vodoodpornost, večja odpornost na toploto, sposobnost utrjevanja pri nižjih temperaturah in sposobnost impregnacije. Prednost melaminskih smol pred fenol-formaldehidnimi smolami, ki imajo podobno področje uporabe, je brezbarvnost lepilnega spoja. Največja pomanjkljivost melamin-formaldehidnih smol je njihova visoka cena, zato se v aplikacijah najpogosteje uporabljajo melamin-urea-formaldehidne smole (MARRA 1992, PIZZI 1983, MERCER, 1994). Molarna razmerja melamin : urea : formaldehid preizkušajo in navajajo številni avtorji (KAMOUN 2000, MERCER 1994) in patenti, vsem pa je cilj, da bi smole še ohranile odlične lastnosti melaminskih smol in bile cenovno ugodne. S stališča kvalitete (predvsem trajnosti lepilnega spoja in vodoodpornosti) naj bi smola vsebovala večji delež melamina, smola z večjim deležem uree pa je cenejša.

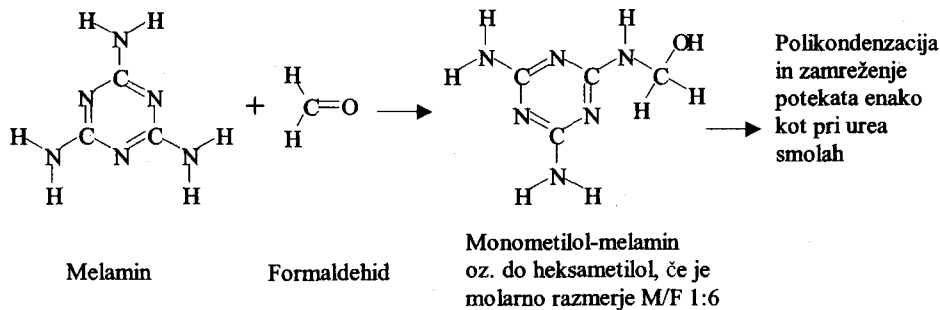
Molarna razmerja in pogoji sinteze določajo končne lastnosti smol in s tem tudi pogoje in načine uporabe. Molarno razmerje neposredno vpliva na čas želiranja smole, pri čemer večji delež formaldehida pri enaki temperaturi želiranja povzroča krajši čas želiranja (PIZZI 1983). MARCER (1994) navaja, da so lastnosti UF in MUF smol boljše, če posamezne komponente dodajamo postopoma in tudi v več delih. Z zaporedjem urea, melamin in urea so dobili smole z najboljšimi lastnostmi. Poleg pogojev sinteze je spreminjal molarna razmerja (melamin + urea : formaldehid v območju od 1 : 1,3 do 1 : 2,0). Ugotovil je, da povečanje celokupnega deleža melamina s 26 % na 50 % izboljša lastnosti smole, medtem ko povečanje s 50 % na 60% ni smiselno, saj se znatno višja cena smole ne odraža v boljših lastnostih lepilnih spojev.

Reakciji med ureo in formaldehidom (slika 1) in med melaminom in formaldehidom (slika 2) sta znani (PIZZI 1983, BLAIS 1962), medtem ko sta mehanizem in kinetika sinteze MUF smol še dokaj nepojasnjena, saj direktne metode za ugotavljanje števila vezi med melaminom in ureo v MUF smolah ni (HIGUCHI 1991a). Na vprašanje, ali obstaja kondenzacija med melaminom in ureo prek metilenskega mostička je poizkušal odgovoriti HIGUCHI 1991 b, ki je ugotovil, da sta reakciji metilolizacije UF smole in metilolizacija melamina dominantni nad reakcijo povezovanja prostih amino skupin melamina z metilolnimi skupinami uree prek metilenskih mostičkov. Možnost analize MUF smol z ^{13}C -NMR je proučeval TOMITA 1995, ki navaja, da je le-ta možna v primeru, ko za sintezo uporabimo obogaten ^{13}C formaldehid (formaldehid, ki vsebuje izotop ^{13}C).



Slika 1: Reakcija uree in formaldehida (MARRA, 1992)

Figure 1: Reaction of urea with formaldehyde (MARA 1992)



Slika 2: Reakcija melamina in formaldehida (MARRA, 1992)

Figure 2: Reaction of melamine with formaldehyde (MARA 1992)

Sinteza MUF smole zahteva natančno in dosledno spremljanje pH, s kontrolo topnosti smole in viskoznosti pa nadziramo stopnjonjene kondenzacije in s tem posredno tudi molsko maso (PIZZI 1983). Ustrezna molska masa smole je pogoj za uspešno aplikacijo. Za določanje povprečne številčne molske mase M_n in povprečne utežne molske mase M_w polimerov se uporablja gelska permeacijska kromatografija (GPC). Določanje molskih mas za MUF smole je zelo zahtevno, saj nemalo težav povzročajo izbira ustreznega topila, izbira ustrezne kolone in izdelava umeritvene krivulje.

Viskoznost smole vpliva na omočitev lesne površine in na globino penetracije lepila v les, kar močno vpliva na trdnostne lastnosti lepilnih spojev. Vpliv viskoznosti na globino penetracije MUF in UF smol je proučeval ŠERNEK 1999, ŠERNEK 2001, pri čemer je posvetil veliko pozornosti sestavi lepila in tudi vsebnosti vlage v lepljencih.

3 MATERIALI IN METODE MATERIALS AND METHODS

3.1 MATERIALI MATERIALS

Melamin, s kemijskim imenom 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, tehnične kvalitete je bel prah, ki vsebuje minimalno 99,8% melamina.

Urea (sečnina) je dostopna v različnih oblikah, kot bele granule tehnične kvalitete in čistoče 98% ali kot vodna raztopina. Poleg tega obstaja tudi vodna raztopina uree in formaldehida, znana pod komercialnim imenom formurea. Pri sintezi Meldurja H97 smo uporabili ureo v obliki granul in formureo, ki je vsebovala 48% formaldehida in 17,5% uree.

Formaldehid je dostopen v različnih oblikah, kot paraformaldehid v obliki belih lusk, kot vodne raztopine formaldehida različnih koncentracij (37%, 40% in 50%) in stabilizirane na različne načine ali pa kot plin. Kot vir formaldehida služi tudi formurea – vodna raztopina uree in formaldehida. Pri sintezi Meldurja H97 smo uporabili 40% vodno raztopino formaldehida (stabiliziranega z metanolom) in formureo (vodna raztopina 20 % sečnine in 50 % formaldehida).

Izdelali smo troslojne furnirne plošče formata 500 x 500 mm iz luščenega furnirja bukovine (*Fagus sylvatica*, L.) nazivne debeline 2,2 mm. Furnirne liste smo klimatizirali na ravnovesno vlažnost 6%. Pripravljene lepilne mešanice (preglednica 1) smo nanесли v količini 200g/m² z ročnim nanašalnim valjem. Odprti čas je bil 5 min. Plošče smo stiskali v laboratorijski stiskalnici, čas stiskanja je bil 7 min, tlak stiskanja 1,8 do 2,5 N/mm². Temperatura lepljenja je bila 125 – 135 °C.

Preglednica 1: Priprava lepilnih mešanic
 Table 1: Adhesives formulation

Smola/Resin	MUF smola (utežni deli)/ MUF resin (weight parts)	Polnilo (utežni deli) / filler (weight parts)	Katalizator (NH ₄ Cl) (utežni deli) / catalyst (NH ₄ Cl) (weight parts)
MUF H97/1	100	6	1
MUF H97/2	100	5	1
MUF H97/3	100	7	1
MUF H97/4	100	5	1

V lepilnih mešanicah smo spreminjali utežne deleže moke, da bi dosegli ustrezno viskoznost lepila.

3.2 METODE METHODS

3.2.1 Sinteza smol Resins synthesis

Sinteza MUF smole temelji na reakciji formaldehida z ureo (sečnino) in nato z melaminom. Najprej nastane polimer med ureo in formaldehidom, z dodatkom melamina, ki se veže na sečninski polimer pa nastane kopolimer. Sinteze MUF smole poteka po naslednjih fazah:

1. Vodna raztopina formaldehida in sečnine reagira pri molskem razmerju F/S od 2,0 do 2,5 oz. razmerju F/-NH₂ od 1,0 do 1,25 v alkalnem mediju pri temperaturi 80 – 85°C.
2. Nato se z dodatkom šibke kisline nastavi pH od 5,0 do 5,7 in nadaljuje reakcijo pri isti temperaturi.
3. Mešanico nevtraliziramo do pH 6,0 – 6,5, dodamo sečnino do molskega razmerja F/S od 1,7 – 2,2 oz. razmerja F/-NH₂ od 0,85 do 1,1 ter nadaljujemo sintezo.
4. Reakcijsko zmes nevtraliziramo do pH 8,5 – 9,0 ter dodamo melamin v takšni količini, da je razmerje F/-NH₂ od 0,45 do 0,6.

Potek reakcije kontroliramo z nadziranjem vodne tolerance smole po internem postopku, ki je veliko hitrejši od merjenja viskoznosti. Proti koncu sinteze kontroliramo tudi viskoznost.

Za raziskavo smo uporabili štiri različne smole. Smole H97/1, H97/2 in H97/3 so bile sintetizirane pod enakimi pogoji in v enakih molskih razmerjih, le da je bila topnost vode v smoli različna, kar je posredno kazalec stopnje kondenzacije. H97/1 je bila standardna smola z običajno stopnjo kondenzacije. H97/2 je bila postarana (skladiščenje 2 meseca pri temperaturi 20°C) standardna smola zaradi tega tudi bolj kondezirana, kar se je odražalo kot višja viskoznost in nižja topnost vode v smoli. H97/3 je bila manj kondezirana standardna smola z nižjo viskoznostjo in višjo topnostjo vode v smoli. H97/4 pa je imela glede na standardno smolo večji delež uree in je bila delno zaetrena. Stopnja kondenzacije je bila še nekoliko nižja kot pri H97/3, kar se je odražalo kot višja topnost vode v smoli. Višja viskoznost pa je bila posledica višjega deleža suhe snovi.

3.2.2 Kontrolne metode sinteze smole

Control methods of resins synthesis

Deleže suhih snovi smol smo določali po internem postopku. 2 g smole smo sušili v aluminijasti posodici 2 uri pri 110 °C ter po sušenju izračunali delež suhe snovi.

Viskoznost smo merili s Fordovo čašo po DIN 53211, in kinematično viskoznost z Brookfieldovim viskozimeterom DV-II+.

Prosti formaldehid smo določali po DIN 16746 (EN ISO 9020).

Merjenje pH smo opravili s standardno metodo s pH metrom.

Vodno toleranco, ki poda topnost vode v smoli, smo določali po internem postopku, izdelanem prav za to smolo. Pri tem postopku s titracijo določimo, koliko ml vode se raztopi v 1 g smole. Kočna točka titracije je pojav kosmičev.

3.2.3 Metode preskušanja trdnosti lepilnega spoja

Testing methods of adhesives bonding properties

Za ugotavljanje trdnostnih lastnosti lepljencev smo izdelali za vsako lepilno mešanico 60 preizkušancev. Del preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti, ki smo jih pripravili po standardu EN 314-1:1996, smo klimatizirali (14 dni) v standardni klimi (relativna zračna vlažnost 65%, temperatura zraka 20°C), del pa pripravili skladno s standardom EN 314-1, poglavje 5.1.3 (kuhanje 4h, sušenje 17 h pri 60°C., kuhanje 4h in hlajenje v vodi na 20°C 1h).

Strižne trdnosti preizkušancev smo ugotavljali na testirnem stroju ZWICK / Z 100 in lome ocenjevali po standardu EN 314-2: 1996.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA RESULTS AND DISCUSSION

4.1 LASTNOSTI SMOL RESIN PROPERTIES

Sintetizirali smo štiri MUF smole, pri čemer je prva z oznako H97/1 že uveljavljena smola in nam je zato v raziskavi služila kot referenca za ugotavljanje vpliva različnih postopkov sinteze pri preostalih treh smolah.

H97/2 je v principu standardna smola, ki je bila postarana. Vzorec smole je bil vzet 1 mesec po sintezi. Zaradi lastnosti kondenzacijskih smol, da se reakcija popolnoma ne ustavi, temveč le upočasni, je bila stopnja kondenzacije višja. To se je odražalo kot višja viskoznost in nižja topnost vode v smoli (tabela 2).

H97/3 je bila sintetizirana po standardnem postopku, le da je bila sinteza končana pri nižji stopnji kondenzacije. Odraz tega je nižja viskoznost in višja topnost vode v smoli.

H97/4 je prav tako manj kondezirana smola, delno zaetrena in ima 2 – 5% več sečnine od standardne H97/1. Ima višji delež suhe snovi, kar se kaže v višji viskoznosti. Topnost

vode v smoli je pri tej smoli najvišja, kar posredno kaže na najnižjo stopnjo kondenzacije.

Z raziskavo smo želeli določiti optimalne pogoje sinteze ter parametre smole, ki bi dajala najboljše rezultate pri aplikaciji (dobre strižne trdnosti tudi vzorcev, ki so izpostavljeni delovanju vlage in povišane temperature), ki bi bila enostavna za uporabo (primerna viskoznost in možnost čiščenja) in poleg tega tudi stabilna.

Smola H97/3, ki ima nižjo stopnjo kondenzacije, ima nižjo viskoznost in se da lepše spirati, stabilnost smole, kot tudi strižne trdnosti lepilnih spojev (tabela 4), ki so bili izpostavljeni delovanju vlage in povišane temperature, pa so slabše. Delno zaetrena manj kondezirana smola H97/4, ki ima večji delež sečnine, se dobro spira, je bolj stabilna, vendar pa ima najslabše strižne trdnosti lepilnih spojev (preglednica 3, preglednica 4).

Preglednica 2: Lastnosti smol
Table 2: Resins properties

Smola/Resin	H97/1	H97/2	H97/3	H97/4	Specifikacija / specification
Viskoznost (sek) Viscosity (sec)	89	152	69	142	80 - 200
Suha snov % Solid contents %	61,9 %	61,9 %	62,1 %	67,5 %	63 ± 2
Prosti formal. % Free formaldehyde %	0,25	0,3	0,4	0,3	max. 0,5
Vodna toleranca smole (ml/g) Resin tolerance of water (ml/g)	0,9	0,7	1,0	1,3	0,6 - 0,9
pH/pH	9,3	9,35	9,4	9,3	9,2 - 9,5
Dinamična visk. (cP) Dynamic viscosity (cP)	520	910	365	895	450 - 1280

Pri kondenzacijskih smolah, kot so MUF smole, viskoznost ves čas sinteze narašča. Vodna toleranca in viskoznost sta odraz stopnje kondenzacije in zamreženja smole. Pri smolah H97/1, H97/2 in H97/3, ki imajo enaka molarna razmerja, je jasno vidna povezava med viskoznostjo in stopnjo kondenzacije. Smola, ki ima najvišjo viskoznost, je najbolj kondenzirana in tista z najnižjo viskoznostjo najmanj. Višja viskoznost pri H97/4 pa je odraz več kot 5% višjega deleža suhe snovi. Smole H97/1, H97/2 in H97/3

imajo skoraj enake deleže suhe snovi (razlike so v okvirih napake metode) in zato lahko vzroke za odstopanja v lastnostih smol pripišemo drugim dejavnikom (viskoznosti, stopnji kondenzacije)

Pri vseh smolah je vsebnost prostega formaldehida v predpisanih mejah in zagotavlja izdelavo lepljencev emisijskega razreda E1.

Pri kondenzacijskih smolah z napredovanjem sinteze vodna toleranca smole pada. Prvi kazalec kondenzacije je netopnost smole v vodi. V tem delu začne potekati kondenzacija metiloluree in metilolmelamina. Z višjo stopnjo kondenzacije se topnost smole v vodi zmanjšuje. Kmalu pride do točke, ko je topnost smole v vodi zelo nizka, zato je potrebno določevati topnost vode v smoli, kar je tudi glavni kazalec stopnje kondenzacije. Optimalno stopnjo kondenzacije in zamreženja določimo z razmerjem viskoznosti in topnosti vode v smoli. Končna stopnja kondenzacije MUF smol je nižja kot pri tipičnih polimerih. Pri MUF smolah, ki jih uporabimo kot lepila, govorimo o oligomerih, katerih značilnost ni velikost molekule, temveč stopnja zamreženja in kopolimer med metilolureo in metilolmelaminom. Zato so tudi razlike v stopnji kondenzacije med posameznimi vzorci smol, ki smo jih testirali, majhne, vendar ne zanemarljive.

4.2 TRDNOSTI LEPILNIH SPOJEV SHEAR STRENGTH OF ADHESIVE BONDS

Preglednica 3: Strižne trdnosti lepilnih spojev in izgledi lomov za različne MUF smole (preizkušanci klimatizirani v standardni klimi)

Table 3: Shear strength of adhesive bonds and appearance of bond failure for various MUF resins (test specimens conditioned in standard climate)

Smola/Resin	Strižna trdnosti (N/mm ²) Shear strength (N/mm ²)	σ	Delež loma po lesu (%) Wood failure (%)
H97/1	3,16	0,30	93
H97/2	3,13	0,25	99
H97/3	3,21	0,36	85
H97/4	2,81	0,29	28

Rezultati ugotavljanja strižnih trdnosti in ocenjevanja loma po lesu (pri čemer je 100% čisti lom po lesu, 0% pa čisti lom po lepilnem spoju) posameznih smol oziroma lepil ne kažejo bistvenih razlik v trdnostnih lastnostih smole iz redne proizvodnje (H97/1) in postarane smole, kar je sicer pričakovano, saj ta smola po specifikaciji proizvajalca še izpolnjuje pogoje za normalno uporabo. Manj kondenzirana smola (H97/3) ima sicer primerljive strižne trdnosti s smolama H97/1 in H97/2, vendar nekoliko slabšo oceno loma. Predvidevamo, da je smola, ki ima nižjo viskoznost, zelo dobro omočila lepilno površino, kar je doprineslo k dobri strižni trdnosti, medtem ko so lahko zaradi nižje stopnje kondenzacije nekatere funkcionalne skupine ostale neaktivirane, kar je nekoliko zmanjšalo adhezijo. Vsekakor pa nekoliko nižja stopnja kondenzacije zagotovo ni edini vzrok bistveno slabšim lastnostim smole z oznako H97/4, ki ima poleg tega višji delež uree in je delno zaetrena. Prav ti dve spremembi v sintezi bistveno vplivata na reaktivnost smole in zato smole tipa H97/4 zahtevajo pri lepljenju višjo temperaturo.

Preglednica 4: Strižne trdnosti lepilnih spojev in izgledi lomov za različne MUF smole (preizkušanci pripravljani po EN 314-1 poglavje 5.1.3 ; kuhanje - sušenje - kuhanje)

Table 4: Shear strength of adhesive bonds and appearance of bond failure for various MUF resins (test specimens prepared according to EN 314-1, section 5.1.3; cooking-drying-cooking)

Smola/Resin	Strižna trdnosti (N/mm ²) Shear strength (N/mm ²)	σ	Delež loma po lesu (%) Wood failure (%)
H97/1	1,05	0,53	0*
H97/2	1,1	0,40	0*
H97/3	0,74	0,49	0
H97/4	0,01	0,07	0

* lepilnemu spoju, ki ima strižno trdnost nad 1N/mm², ni potrebno ugotavljati deleža loma po lesu

Preizkušanci, ki so bili podvrženi dvakratnemu kuhanju in vmesnemu sušenju, izkazujejo bistveno slabše lastnosti lepilnih spojev, saj se je strižna trdnost močno zmanjšala in pogoje standardov izpolnjujeta le smoli H97/1 in H97/2. Obe smoli izkazujeta hidrofobnost lepilnega spoja, vendar je tudi pri teh smolah potekal lom izključno po lepilnem spoju, tako da ju ne priporočamo za zelo zahtevna lepljenja. Pri smoli H97/3 nižja stopnja kondenzacije pomeni tudi slabše strižne trdnosti lepilnega spoja, kakor tudi zelo slab videz loma (popolnoma po lepilnem spoju). Večji delež urea (smola H97/4) je

negativno vplival tako na strižne trdnosti kot na videz loma, kajti večina preizkušancev je razpadala že med samim poizkusom, torej med kuhanjem.

5 ZAKLJUČKI **CONCLUSIONS**

S spreminjanjem pogojev sinteze in sestave smole smo skušali optimirati lastnosti smole, tako s stališča proizvodnje in uporabe. Sintetizirali smo manj kondenzirano smolo in smolo z večjim deležem uree, poleg tega pa smo ugotavljali tudi lastnosti postarane smole.

Na osnovi rezultatov lahko sklepamo da:

- Smola iz redne proizvodnje, ki nam je služila kot referenca, izpolnjuje pogoje standarda in je ustrezna za zahtevna lepljenja .
- Postarana smola ne izkazuje poslabšanja lastnosti lepilnih spojev in je še primerna za uporabo.
- Nižja stopnja kondenzacije, ki se kaže predvsem v nižji viskoznosti, negativno vpliva na lastnosti lepilnih spojev. To je izrazito pri ugotavljanju vodoodpornosti lepilnega spoja.
- Manj kondenzirana, delno zaetrena smola z večjim deležem uree ima slabe adhezivne lastnosti in ni primerna za zahtevna lepljenja.
- Delno zaetrena smola zahteva pri lepljenju višje temperature.

V raziskavi smo se omejili na spremljanje stopnje kondenzacije na osnovi topnosti vode v smoli oziroma vodne tolerance smole, kar je posredno merilo kondenzacije. Vsekakor bi natančna določitev stopnje kondenzacije kot tudi poznavanje kinetike nastanka intermediatov veliko prispevala k pojasnjevanju vplivov različnih pogojev sinteze na lastnosti smol.

6 POVZETEK

MUF smola se zaradi vodoodpornosti in brezbarvnosti lepilnega spoja veliko uporablja v lepilih za lepljenje vodoodpornih ivernih in vezanih plošč in za lepljenje furnirja. Pogoji sinteze in molarna razmerja so dejavniki, ki določajo lastnosti smole, le-te pa določajo področje in način uporabe.

Namen raziskave je bil optimizacija pogojev sinteze z namenom, da bi obvladali proces sinteze in njeno vodenje ter povečali stabilnost smole. Lastnosti lepilnih spojev posameznih smol smo testirali na troslojnih furnirnih ploščah s standardiziranimi metodami.

V raziskavi smo komercialni smoli (H97/1), ki se uspešno uporablja za lepljenje vodoodpornih izdelkov emisijskega razreda E-1, spremenili pogoje sinteze in sintetizirali manj kondenzirano smolo (H97/3). Poleg tega smo sintetizirali manj kondenzirano smolo z nekoliko večjim deležem uree (H97/4). Ker s prekinitvijo sinteze reakcije kondenzacije ne zaustavimo temveč samo upočasnimo, smo proučevali tudi lastnosti tako imenovane postarane smole (H97/2). Z analizo lastnosti postarane MUF smole smo ugotavljali možnost uporabe te smole za lepljenje in lastnostih lepilnih spojev.

Z analizo lastnosti smol in določanjem strižnih trdnosti lepljenecv smo ugotovili, da izkazuje referenčna smola v uporabi najboljše trdnostne lastnosti in da je primerna za zahtevna lepljenja, kjer so lepilni spoji izpostavljeni cikličnemu delovanju vlage in povišane temperature. Tudi delno postarana smola izkazuje dobre lepilne lastnosti, kar pomeni, da stopnja kondenzacije med skladiščenjem ni previsoka, zaradi česar bi se lahko zmanjšalo število prostih funkcionalnih skupin, prek katerih lahko poteka adhezija.

Smola z nižjo stopnjo kondenzacije (H97/3) in delno zaetrena smola z večjim deležem uree (H97/4) nista primerni za zahtevna lepljenja, kjer je lepilni spoj izpostavljen delovanju vlage in temperature.

7 SUMMARY

Melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins with their good resistance to water and colourless adhesive bond are widely used for adhesives that are used for gluing together particleboards and plywood panels and for veneer gluing. Conditions of synthesis and molar ratios are the key factors, which determine resin properties, which then determine the area and manner of use.

The aim of the research was to optimise the conditions of synthesis with a view to controlling the process of synthesis, directing the synthesis and increasing resin stability. Properties of adhesive bonds of individual resins were tested in three-layer veneer boards by standardised methods.

In the research, conditions of synthesis were modified for commercial resin (H97/1), which has been successfully used in gluing together water-resistant products in emission class E-1, and less condensed resin (H97/3) was synthesised. Additionally, we synthesised less condensed resin containing a slightly higher percentage of urea (H97/4). As condensation reaction does not end once the synthesis is terminated but merely decreases, we also studied the properties of the so-called aged resin (H97/2). Properties of aged MUF resin were analysed with a view to examining the possibility of using this resin for gluing and the properties of adhesive bonds.

After having analysed the resin properties and after having determined the shear strength of glued members, it was established that, in use, the reference resin shows the best shear strength characteristics and that it is suitable for demanding gluing operations in which adhesive bonds are subjected to cyclic action of moisture and increased temperature. Aged resin, also, shows good adhesive characteristics, as the degree of condensation during storage is not so high as to lead to a reduction in the number of free functional groups, through which adhesion takes place.

8 VIRI REFERENCES

- BLAIS, J. F., 1962 . Amino Resin Adhesives. V: SKEIST I.: Handbook of Adhesives. Van Nostrand Reinhold Company, New York, s. 310 – 322.
- 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 curing course. *Mokuzai Gakkaishi*, 37, 11, s. 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. *Mokuzai Gakkaishi*, 37, 11, s. 1050-1055.
- KAMOUN, C., PIZZI, A., 2000: Particleboard I.B. forecast by TMA bending in MUF adhesives curing. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58, s. 288-289.
- KOLLMANN, 1975.: Principle of Wood Science and Technology. Volume II: Wood Based Materials. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, s. 1 – 93.
- MERCER, T. A., PIZZI, A., 1994. Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard. *Holzforchung and Holzverwertung*, Nr. 3, s. 51 – 54.
- MARRA, A. A., 1992. Technology of Wood Bonding. Van Nostrand Reinhold, New York, s. 61-103.
- PIZZI, A., 1983. Aminoresin Wood Adhesives. V: Wood Adhesives Chemistry and Technology. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, s. 59 – 104.
- PRESTIFILIPPO, M., PIZZI, A., NORBACK, H., LAVISCI, P., 1996: Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 54, s. 393- 398.
- ŠERNEK, M., RESNIK, J., KAMKE, F. A., 1999: Penetration of liquid Urea-Formaldehyde Adhesive into Beech Wood. *Wood Fiber Science*, 31, 1, s. 41-48.
- ŠERNEK, M., RESNIK, J., 2001: Penetration and Bondability of Melamine-Urea-Formaldehyde Adhesive. V: Proceedings of the Fifth International Conference on the Development of Wood Science, Wood Technology and Forestry. University of Ljubljana, 5 – 7 September, 2001, s. 145 – 153.
- TOMITA, B., HSE, C-Y., 1995. Analysis on Cocondensation of Melamine and Urea Through Carbon 13 Enriched Formaldehyde with Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 5, s. 490 – 497.
- Deutsche norm DIN 53211. Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN-Becher. 1987. 5 s.
- Evropski standard EN 314 –1. del. Plywood - Bonding – Part 1: Test methods. 1993, 11 s.
- Evropski standard EN 314 –1. del. Plywood - Bonding – Part 2: Requirements. 1993, 11 s.