

Συγκριτική αξιολόγηση κλασσικών και καινοτόμων αμινοπλαστικών συγκολλητικών ουσιών για την παρασκευή μοριοσανίδων.

Χορτοκονίδου Κ¹, Ζορμπά Τ¹, Παπαδοπούλου Η², Χατζησαάκ Α², Παρασκευόπουλος Κ.Μ¹, και Χρυσάφης Κ^{1*}

¹Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

²Chimar Hellas S.A., Θ. Σοφούλη 88, 55131 Καλαμαριά, Θεσσαλονίκη

*e-mail: hrisafis@physics.auth.gr

Εισαγωγή. Οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης (UF) προτιμούνται από την βιομηχανία του κλάδου του ξύλου γιατί έχουν μεγάλη δραστηριότητα και χαμηλό κόστος. Το μεγάλο τους όμως μειονέκτημα είναι η μικρή αντοχή τους σε περιβάλλον υγρασίας και η αποικοδόμηση των αιθερικών δεσμών με αποτέλεσμα τη συνεχή έκλυση φορμαλδεΐδης σχεδόν καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του προϊόντος ξύλου το οποίο έχει προκύψει με χρήση τέτοιας ρητίνης. Διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού της θερμικής συμπεριφοράς τους έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως Διαφορική Καλοριμετρία Σάρωσης [1-3] και Θερμοβαρυνμετρία [4,5] με στόχο να προσδιορισθούν εκείνοι οι παράγοντες στη διαδικασία σύνθεσης όπως, το pH, η αναλογία ουρίας προς φορμαλδεΐδη, και η ακολουθία των σταδίων παρασκευής που μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τα μειονεκτήματά τους. Στην εργασία αυτή έγινε συγκριτική μελέτη αμινοπλαστικών ρητινών ουρίας-φορμαλδεΐδης (UF) χαμηλού μοριακού λόγου F:U, που παρασκευάστηκαν από την εταιρεία CHIMAR Hellas, με φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) και θερμοβαρυνμετρία TG-DTA.

Πειραματικό μέρος. Οι ρητίνες UF είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή που προκύπτουν από τη συμπίκνωση ουρίας (U) και φορμαλδεΐδης (F). Η CHIMAR Hellas παρασκεύασε τέτοιες ρητίνες με δύο διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης, ενώ ο τελικός μοριακός λόγος (F:U) των ρητινών και στις δύο περιπτώσεις ήταν 1.07. Ο πρώτος τρόπος σύνθεσης αφορά στην κλασσική μεθοδολογία (αλκαλικό περιβάλλον μεθυλολίωσης και ελαφρά όξινο στάδιο συμπίκνωσης σε πολύ υψηλή θερμοκρασία), ενώ η καινοτόμος τεχνολογία σύνθεσης αφορά στην αντίδραση των πρώτων υλών σε πολύ όξινο περιβάλλον και αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία και στα δύο στάδια παρασκευής. Μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό των δομικών ομάδων των ρητινών έγιναν με φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) στην φασματική περιοχή 4000-400 cm⁻¹, με διακριτική ικανότητα 2cm⁻¹ και 32scans (IFS113v, BRUKER), ενώ ο θερμικός τους χαρακτηρισμός έγινε με θερμοβαρυνμετρία, με όργανο της εταιρίας SETARAM (Set-Sys TG-DTA).

Αποτελέσματα – Συζήτηση. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρητινών αναφέρονται στον πίνακα 1. Με τις ρητίνες αυτές παρασκευάστηκαν μοριοσανίδες των οποίων η αξιολόγηση παρουσιάζεται στον πίνακα 2.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες ρητινών

	Κλασσική UF	Καινοτόμα UF
pH, στους 25°C, []	8,0	8,3
Ιξώδες στους 25°C με ιξωδόμετρο Brookfield, cP	320	365
Χρόνος σκλήρυνσης της ρητίνης (gel time), s	50	49
Αντοχή της ρητίνης σε νερό στους 25°C, ml ρητίνης / ml νερού	1 / 2.5	1 / 4.3
Επιφανειακή τάση, mN/m	71	72
Ελεύθερη φορμαλδεΐδη, %	0.060	0.070
Ρυθμιστική ικανότητα, ml 0,1N H ₂ SO ₄	11.0	8.0

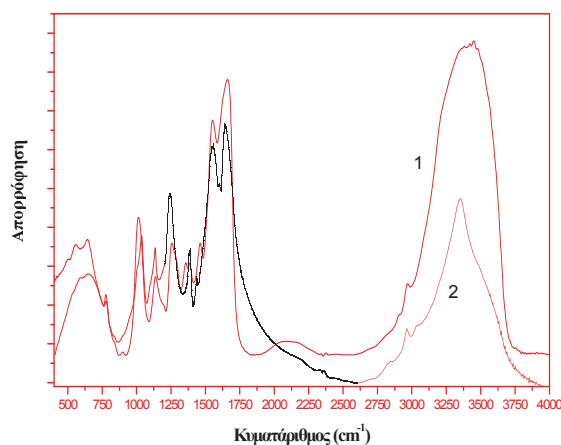
Πίνακας 2: Αξιολόγηση μοριοσανίδων

	Κλασσική UF	Καινοτόμα UF
Αντοχή σε εγκάρσιο εφελκυσμό (IB), N/mm ² (Σύμφωνα με το πρότυπο EN319)	0.37	0.56
Αντοχή σε κάμψη (MOR), N/mm ² (Σύμφωνα με το πρότυπο EN310)	18.3	18.59
Διόγκωση πάχους μετά τη βύθιση σε νερό για 24h, % (Σύμφωνα με το πρότυπο EN317)	31.6	19.7
Περιεκτικότητα σε φορμαλδεΐδη σε 6,5% υγρασία, mg/100g ξύλου (Σύμφωνα με το πρότυπο EN120-Perforator method)	7.83	7.6

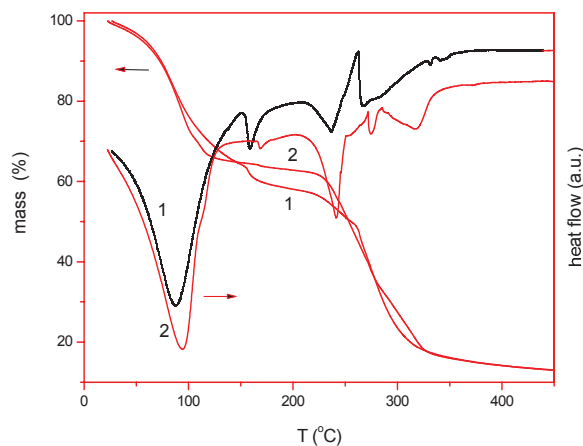
Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης της κλασσικής UF τόσο για το προπολυμερές όσο και τη σκληρυνμένη ρητίνη. Η χαρακτηριστικότερη διαφοροποίηση που προκύπτει παρατηρείται στην περιοχή 3700-3000 cm⁻¹, όπου η ευρεία μιάντα που αναδεικνύεται στο προπολυμερές στα ~3440 cm⁻¹, μετατοπίζεται στα 3350 cm⁻¹ στη σκληρυνμένη ρητίνη. Η ευρεία αυτή μιάντα είναι τυπική της δόνησης -OH, και μπορεί να αποδοθεί στο νερό, σε μεθυλολ- τελικές ομάδες και σε πλεόνασμα φορμαλδεΐδης, τα οποία δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με ομάδες -CH₂OH, -NH₂ και >NH. Δυστυχώς, η σύσταση των συγκεκριμένων προϊόντων περιέχει μεγάλη ποσότητα νερού το οποίο δεν επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική διαφοροποίηση της μοριακής σύστασης των ρητινών.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μάζας (%) και της ροής θερμότητας από τη θερμοκρασία σε κλασσική UF τόσο για το προπολυμερές όσο και τη σκληρυνμένη ρητίνη. Η διαδικασία στερεοποίησης της ρητίνης εκτείνεται σε μια ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή και οι εξώθερμες κορυφές καλύπτονται πλήρως από την εξάτμιση του νερού. Η μεγάλη ενδόθερμη κορυφή της εξάτμισης του νερού προέρχεται από την αρχική ποσότητα νερού που υπήρχε στην ρητίνη και από το

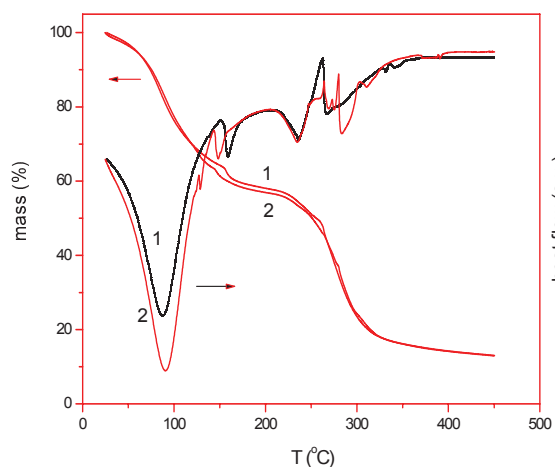
νερό που προέκυψε κατά την αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης. Στην θερμοκρασιακή περιοχή, μετά την ολοκλήρωση της εξάτμισης του νερού και μέχρι τους 210°C δεν παρατηρείται κανένα φανερό θερμοκό γεγονός, ενώ η μικρή απώλεια μάζας στη περιοχή αυτή συνδέεται με την αργή εκπομπή της ελεύθερης φορμαλδεΐδης. Η ενδόθερμη κορυφή της αποικοδόμησης της ρητίνης, η οποία έχει ελάχιστο στη περιοχή 232-237°C αποδίδεται από πολλούς συγγραφείς στην αποικοδόμηση των μεθυλεν-αιθερικών δεσμών. Στα σχήματα 3 και 4 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για την κλασσική και την καινοτόμα ρητίνη τόσο για το προπολυμερές όσο και τη σκληρυμένη ρητίνη.



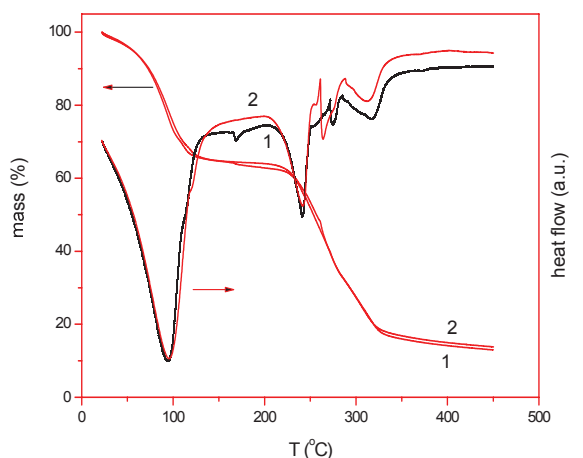
Σχήμα 1. Φάσματα απορρόφησης από κλασσική UF 1: προπολυμερές, 2: σκληρυμένη ρητίνη.



Σχήμα 2. Εξάρτηση της μάζας (%) και της ροής θερμότητας από τη θερμοκρασία από κλασσική UF 1: προπολυμερές, 2: σκληρυμένη ρητίνη.



Σχήμα 3. Εξάρτηση της μάζας (%) και της ροής θερμότητας από τη θερμοκρασία για προπολυμερή ρητίνη 1: κλασσική UF, 2: καινοτόμα UF



Σχήμα 4. Εξάρτηση της μάζας (%) και της ροής θερμότητας από τη θερμοκρασία για σκληρυμένη ρητίνη 1: κλασσική UF, 2: καινοτόμα UF

Συμπεράσματα. Η τροποποιημένη μέθοδος παρασκευής έχει οδηγήσει σε ρητίνες που δίνουν μοριοσανίδες ανώτερης ποιότητας και χαμηλότερης έκλυσης φορμαλδεΐδης. Τα δύο είδη ρητινών εμφανίζουν διαφοροποίηση στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες ενώ η αναλυτική αξιολόγησή τους τόσο φασματοσκοπικά όσο και θερμοβαρυμετρικά δεν εμφανίζει διαφορές που να κάνουν προφανή την ανώτερη συγκολλητική ικανότητα της καινοτόμου ρητίνης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι τροποποιημένες συνθήκες παραγωγής οδήγησαν στην δημιουργία διαφορετικού πλέγματος στην πολυμερισμένη ρητίνη, ενώ άφησαν ανεπηρέαστες ποιοτικά τις τελικές χημικές ομάδες του προϊόντος. Η νέα αυτή ρητίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανική παραγωγή μοριοσανίδων χωρίς να απαιτείται αλλαγή των κλασσικών παραμέτρων παραγωγής.

Αναφορές

- [1] Ebewele R.O., J. Appl. Polym. Sci. 58 (1995) 1689.
- [2] Byung-Dae Park, Eun-Chang Kang, Jong Young Park, J. Appl. Polym. Sci. 100 (2006) 422.
- [3] Cheng Xing, James Deng, Zhang S.Y., Riedl B., Cloutier A., J. Appl. Polym. Sci. 98 (2005) 2027
- [4] Siimer K., Kaljuvee T., Christjanson P., J. Them. Anal. Cal., 72 (2003) 607
- [5] Camino G., Operti L., Trossarelli L., Polym. Degrad. Stab., 5 (1983) 161

Ευχαριστίες: Η εργασία αυτή αναπτύχθηκε με μερική χρηματοδότηση από τη ΓΓΕΤ στα πλαίσια του έργου 05 ΠΑΒ 201.