

三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析

王 辉¹, 杜官本^{2*}, 梁坚坤²

(1. 南京林业大学, 江苏 南京 210037; 2. 西南林业大学, 云南 昆明 650224)

摘 要:采用液体核磁(¹³C-NMR)以及傅里叶红外光谱(FTIR)对三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)液态树脂的结构组成进行了分析,并充分利用红外光谱辅以 DSC 分析,考察了树脂的固化过程以及结构的变化。结果表明,树脂固化主要发生在羟甲基之间以及活性氢之间的缩合反应,固化剂的加入可以促进羟甲基的固化交联反应,加快固化速度,促使固化反应更完全。

关键词:三聚氰胺-尿素-甲醛树脂;固化特征;FTIR

中图分类号:TU532.1

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2013)04-0166-04

Curing Process of MUF Co-polymer Resin

WANG Hui¹, DU Guan-ben^{2*}, LIANG Jian-kun²

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China; 2. Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224, China)

Abstract: Structures of the liquid resin of melamine-urea-formaldehyde (MUF) were analyzed with ¹³C-NMR and FTIR. Curing process and dynamic changes in structure were also studied by FTIR aided by DSC. The results indicated that curing reaction could be found between methylol group and active hydrogen, curing agent could speed curing reaction and accelerate curing reaction of methylol group to get complete curing.

Key words: MUF resin; curing characteristic; FTIR

同脲醛树脂一样,三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)共缩聚树脂的固化过程是将线型或支链型的液体树脂转化为不溶不熔的体型树脂的过程(即从线型结构至网状结构发展成立体结构)。树脂的固化过程是缩聚反应的延续,亦是获得胶接强度的关键过程,通常这一过程是在固化剂的协助下而得以实现的^[1]。对于氨基类树脂,固化剂通常都使用一些弱酸性或与树脂混合后能反应放出氢离子的化合物。

三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)树脂作为一种高分子合成材料,由于其分子结构及分子量分布并非完全一致,而且在储存过程中,时时刻刻都在进行着分子间的化学反应。因此,要给出一个固定的固化反应进程是非常困难的。然而,在各种仪器分析的帮助下,追踪树脂中主要成分结构在固化过程中的变

化以及对树脂固化性能的影响是可以实现的。

1 材料与方法

1.1 原料

三聚氰胺(工业级)、尿素(分析纯)、37%甲醛溶液(分析纯)、NaOH(分析纯)、甲酸(分析纯),固化剂(25%NH₄Cl溶液)等。

1.2 MUF树脂合成

将定量的37%甲醛水溶液、尿素、三聚氰胺加入反应器中,调整pH:8~9,启动升温、搅拌及回流冷凝装置,升温至90℃,保温反应30~40 min后,调整pH值反应至要求粘度。加入第二次三聚氰胺,反应至要求粘度,反应期间检测pH值不低于8。反应结束前20 min,加入一定量的尿素,反应至

收稿日期:2012-12-15 修回日期:2013-03-13

基金项目:国家科技支撑计划(2012BAD24B03)。

作者简介:王辉,女,博士研究生,研究方向:木材化学胶粘剂。E-mail:w20030608016@126.com

*通信作者:杜官本,男,博士,教授、博士生导师,研究方向:木材胶粘剂,木材改性及木质复合材料。

要求程度后冷却,放料。得到无色透明液态树脂,固体含量约为 50%~55%,pH 值 8.0~8.5。

1.3 结构分析

核磁分析:瑞士布鲁克公司(Bruker Avance III 600MHz)生产的超导核磁共振仪。溶剂为二甲基亚砜(DMSO)。

FT-IR 分析:瓦里安 Scimitar 1000 傅里叶红外光谱仪,液态样品采用溴化钾涂片法、固体样品与溴化钾混合后压片测试。

1.4 固化特征分析

称取 5~10 mg 液体树脂,置于标准的铝坩埚内,加盖(盖上扎孔),在高纯氮气保护下于 NETZSCH DSC 204 型测试仪上进行测试,温度范围 25~170℃,升温速率 10、15、20℃·min⁻¹。

2 结果与分析

2.1 MUF 本体树脂分子结构的测试

MUF 本体树脂是指在 1.2 节的合成工艺条件下,制得的热固性液态树脂,较脲醛树脂(UF)有更好的耐水及耐候性能^[3]。通过一系列不同的化学反应过程后,树脂中形成了不同交联及缩聚程度的聚合物,同时,还存在有大量的活性基团,为后期进一步反应提供了基础。通过¹³C-NMR 及 FTIR 测试手段,对本体树脂的结构组成进行了测试和分析。

图 1 中分别为 MUF 本体树脂的¹³C-NMR 及 FTIR 图谱。其中,¹³C-NMR 的谱峰归属参考文献[4-7]进行:图 1 中的¹³C-NMR 图谱为 55~80 ppm 区域的吸收峰。此范围的吸收峰主要反应树脂中基团的分布及连接方式。由文献及测试结果可以看出,位于 64.5、55 和 74 ppm 附近由较强的吸收峰。分别对应于不同官能团的分布及连接形式。其中,64.5 和 74 ppm 附近的吸收峰为羟甲基(-CH₂OH)中碳的吸收,而 55 ppm 附近的吸收峰表明树脂中分子之间的连接主要以亚甲基桥键(-CH₂-)为主。65~70 ppm 及 75 ppm 附近的吸收峰代表树脂中还有一定数量的醚键(-CH₂-O-CH₂-)。同时,FTIR 中不同基团的吸收峰(2 850、1 372、1 287、1 011 等附近的吸收峰)可以进一步佐证树脂中分子之间的连接方式。也就是说,MUF 树脂在合成过程中,三聚氰胺(M)和尿素(U)之间的连接主要是通过羟甲基化产物之间的进一步缩合形成的亚甲基桥键以及醚键连接的。图中羟甲基的吸收峰占有重要的比例,说明羟甲基化程度比较充分,羟甲基(-CH₂OH)基团的存在是树脂固化交联的基础^[5],树脂最终三

维网状结构的形成离不开羟甲基基团之间的不断缩聚,是衡量树脂性能的一项重要指标。

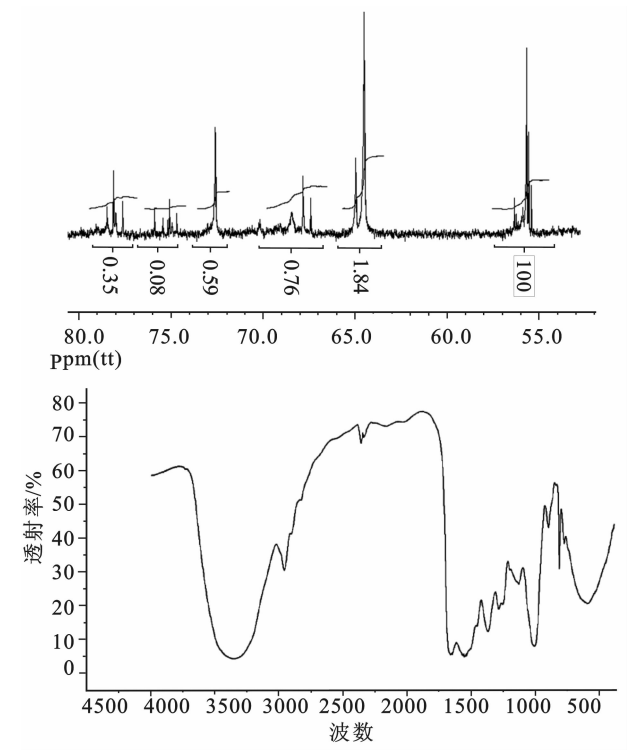


图 1 MUF 本体树脂¹³C-NMR 及 FTIR 测试图
Fig. 1 ¹³C-NMR and FTIR spectra of MUF resin

2.2 不同固化条件下的 MUF 树脂结构变化

MUF 树脂的固化,本质上就是缩聚反应的继续。通过固化最终形成不溶不熔的网状结构体系。图 2 显示了 MUF 树脂固化前后结构变化特征。结构变化主要体现在 2 000~600 之间。各吸收峰对应官能团的归属参照文献[8-10]进行分析:1 659 主要源于 C=O 振动吸收峰,而 1 553 处的吸收峰源于三嗪环中的 N-C=N 的弯曲与环的变形振动吸收峰、1 372 为 C-H 的弯曲振动吸收、1 287、1 257 为 C-O-C 反对称伸缩、1 130 为亚甲基醚键中的 C-O-C 对称伸缩振动、1 011 为羟甲基中 C-O 的伸缩振动以及 N-H 摇摆振动吸收、900 处是三嗪环中的 C 与邻近环外的 H 之间形成的 C-H 变形振动吸收峰、815 是三聚氰胺的面外环振动特征吸收峰,770 附近吸收峰为酰胺中的 C-H 变形振动。

对比图 2 中不同的谱线可知,MUF 树脂固化后,羟基数目急剧减少,尤其是在加入固化剂的条件下,更为明显。同时,无论有无固化剂的存在,位于 900、815 处三聚氰胺的特征吸收峰强度都在逐步降低,这说明树脂得固化主要发生在羟甲基与羟甲基、羟甲基与活泼氢之间。树脂中的醚键在固化过程中,由于热的作用极易发生分解转化为游离甲醛,

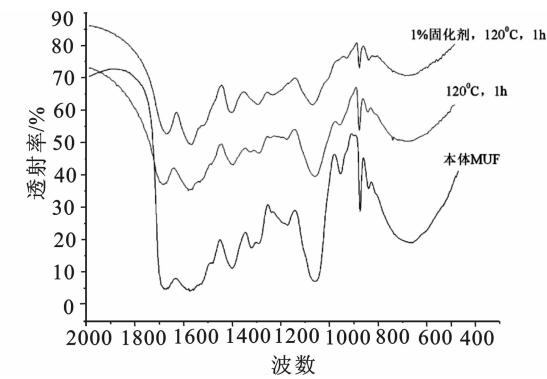


图 2 不同固化条件下 MUF 树脂的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of MUF resin under different curing conditions

这也是甲醛的主要来源之一^[6-7]。由图中可以发现醚键和羟甲基键减少的同时,1 500~1 700 之间的峰值亦发生了变化,峰型变得更尖、更突出。根据吴瑶曼^[9]等人的研究认为此处羰基峰的变化是由于部分醚键在热作用下断裂转化而来的。1 372 处的峰值在固化前后变化并不明显,因此,可以认为羟甲基之间的缩合更易形成醚键。与前人的研究具有一致性。树脂固化过程中,加入固化剂的作用在于降低体系的 pH 值,促使反应快速进行,从而提高生产效率。不同固化条件下的 FTIR 图谱可以发现,固化剂的加入,不仅可以促使反应快速进行,而且可以加深树脂的固化程度,使树脂的固化交联更致密,固化程度更高,即在相同的固化时间内可以消耗更多的活性基团(如-CH₂OH),反应中并未出现新的峰值,那么固化反应的活性点并不会因固化剂的存在而发生改变。树脂固化后仍存在有一定量的活性基团,主要来源于交联反应生成的新基团以及未完全固化剩余的活性基团等。1 372 附近的 C-H 振动吸收峰,进一步说明了合成过程中生成的亚甲基(-CH₂-)桥键是稳定的。

因此,可以推测在树脂的整个固化反应中,羟甲基是固化反应进行的基础。主要反应有羟甲基之间的交联反应、羟甲基脲或羟甲基三聚氰胺与三聚氰胺中剩余的活性氢之间的反应、醚键的断裂转化等。醚键的断裂一部分在热作用下转化成了羰基键,一部分转化成了游离甲醛,因此,控制醚键的含量对控制甲醛释放有重要的作用。

2.3 DSC 表征 MUF 树脂固化特征

差示扫描量热仪(DSC)是一种通过跟踪热量的变化来检测树脂动态固化过程的方式,分辨率高、灵敏度好,可以快速表征树脂的固化反应过程^[13-14]。

图 3 中的 DSC 曲线表示了在 10℃·min⁻¹ 升温速率条件下,固化剂对 MUF 树脂固化特征的影响。

很明显固化剂的加入,使得树脂的固化峰值温度前移,由明显的 2 个固化峰所组成。这不仅加快了树脂的固化速度,而且使树脂的固化更为充分。

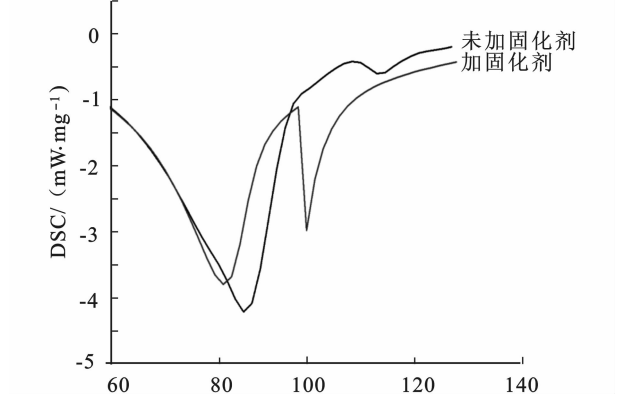


图 3 固化剂对 MUF 树脂固化特征的影响

Fig.3 Effect of curing agent on the MUF resin curing process

根据相关文献^[15,17]认为,第 1 个峰值的固化主要是羟甲基脲与羟甲基三聚氰胺之间的缩合反应;第 2 个峰值的固化显然需要更高的能量才能实现交联,主要源于三聚氰胺之间的相互反应以及反应过程中产生的小分子物质的蒸发,由于前期反应以及空间位阻的影响,使得反应发生后移。固化剂加快了此过程的发生,促进了固化反应更完全,这与 2.2 中 MUF 固化过程中 FTIR 结构变化是相互吻合的。

3 结论

羟甲基(-CH₂OH)是 MUF 树脂固化反应的基础,固化反应主要发生在羟甲基与羟甲基、羟甲基与活性氢等之间的缩合。其中,羟甲基之间的缩合以生成的醚键为主。

树脂固化过程中,由于热效应,树脂中的醚键发生分解。根据基团的组成认为,分解产物部分以游离甲醛形式释放,部分转化成了羰基化合物。

固化剂的参与,不仅可以加快树脂的固化速度,而且提高了树脂的固化程度,但并不会改变树脂固化过程中交联反应的类型。

参考文献:

[1] 顾继友,朱丽斌,小野滋邦. 低甲醛释放脲醛树脂固化反应历程的研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(4):11-16.
GU J Y,ZHU L B,ONO HIROKUNI. Study on curing mechanism of low-formaldehyde-emission Urea-formaldehyde resins [J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2005,25(4): 11-16. (in Chinese)
[2] 李少斌,吴廷华,汪晓星,等. 脲醛树脂合成工艺的初步探讨—以 NaOH 为 pH 值调节剂的合成方法[J]. 浙江师大学报:自然科学版,2001,24(3):260-263.

LI S B, WU T H, WANG X X, *et al.* Synthesis of urea formaldehyde resin—using NaOH to adjust pH value[J]. Journal of Zhejiang Normal University: Natural Sciences Edition, 2001, 24 (3): 260-263. (in Chinese)

[3] 韩书广, 黄润州, 吴羽飞, 等. 改性脲树脂合成工艺因素与质量指标关系研究[J]. 西北林学院学报, 2010, 25(4): 175-180. HAN S G, HUANG R Z, WU Y F *et al.* Relationship between synthesis process factors and quality index of modified UF resin[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 25(4): 175-180. (in Chinese)

[4] MERCER A T, PIZZI A. A ¹³C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission from wood particleboard. I. MUF resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(10): 1687-1695.

[5] 韩书广, 吴羽飞. 脲醛树脂化学结构及反应的 ¹³C-NMR 研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2006, 30(5): 15-20. HAN S G, WU Y F. Study on chemical structure and reaction of urea-formaldehyde resin by ¹³C-NMR spectrometry [J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2006, 30(5): 15-20. (in Chinese)

[6] 杜官本, 雷洪, 方群. PMUF 共缩聚树脂制备过程中分子结构变化特征的研究[J]. 北京林业大学学报, 2006, 28(6): 132-136. DU G B, LEI H, FANG Q. Structure change of a PMUF co-condensed resin during its preparation[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2006, 28(6): 132-136. (in Chinese)

[7] 金立维, 王春鹏, 储富祥, 等. E1 级 MDF 用三聚氰胺改性脲醛树脂的定量¹³C-NMR 结构研究[J]. 林产工业, 2006, 33(6): 38-41. JIN L W, WANG C P, CHU F X, *et al.* The quantitative ¹³C-NMR analysis of melamine-modified UF resin for E1 type MDF[J]. China Forest Products Industry, 2006, 33(6): 38-41. (in Chinese)

[8] 姜小萍. 红外光谱定性解析原则[J]. 张家口师范专科学校学报, 2001, 17(6): 56-58. JIANG X P. About the principl of IR in the characteristics of analyses[J]. Journal of Zhangjiakou Teachers College, 2001, 17 (6): 56-58. (in Chinese)

[9] 吴瑶曼, 黄志镗. 用红外光谱法对热固性酚醛树脂固化过程的研究[J]. 高分子通讯, 1981(6): 403-407. WU Y M, HUANG Z T. Study of curing process of resole type phenol-formaldehyde resins by infra-red spectroscopy [J]. GAOFENZI TONGXUN, 1981(6): 403-407. (in Chinese)

[10] 邓启平, 李大纲, 张金萍. FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化[J]. 西北林学院学报, 2008, 23(2): 149-153. DENG Q P, LI D G, ZHANG J P. FTIR analysis on changes of chemical structure and composions of waterlogged archaeological wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2008, 23(2): 149-153. (in Chinese)

[11] YOUNG B N, MOON G K. Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea-melamine-formaldehyde resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(6): 2559-2569.

[12] 唐双凌, 赵庆, 黄红英, 等. 三聚氰胺草酸盐与氯化铵作为 UF 固化剂的性能对比[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(4): 9-12. TANG S L, ZHAO Q, HUANG H Y, *et al.* Properties contrast between melamine oxalate and ammonium chloride as UF's curing agent[J]. China Adhesives, 2012, 21(4): 9-12. (in Chinese)

[13] 刘若工. 应用 DSC 方法对脲醛树脂氯化铵固化反应的研究[J]. 木材工业, 1989, 3(3): 8-12. LIU R G. A study on the curing reaction of UF resin with NH₄Cl hardener by DSC [J]. China Wood Industry, 1989, 3 (3): 8-12.

[14] 季庆娟, 刘胜平. 酚醛树脂固化动力学研究[J]. 热固性树脂, 2006, 21(5): 10-12. JI Q J, LIU S P. Study on curing kinetics for phenolic resins [J]. Thermosetting Resin, 2006, 21(5): 10-12. (in Chinese)

[15] 王辉, 杜官本, 雷洪. 高性能三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂研制 1) 缩聚反应后期尿素的影响[J]. 化学与粘合, 2010, 32 (2): 45-49. WANG H, DU G B, LEI H. Development of high-performance melamine-urea-formaldehyde co-condensation resin 1) Influence of Urea Addition at Later Condensation Reaction [J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(2): 45-49. (in Chinese)

[16] 常君成, 汪玉秀, 王新爱, 等. 提高脲醛树脂胶粘剂耐水性的研究[J]. 西北林学院学报, 2002, 30(6): 215-218. CHANG J C, WANG Y X, WANG X A, *et al.* Study on raising water resistance of urea-formaldehyde resin adhesive [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2002, 30(6): 215-218. (in Chinese)

[17] 赵佳宁, 顾继友, 郭楠. 尿素对 UF 树脂固化动力学影响的研究[J]. 材料科学与工艺, 2012, 20(3): 139-144. ZHAO J N, GU J Y, GUO N. Effects of urea on the cure kinetics of urea-formaldehyde resins [J]. Materials Science & Technology, 2012, 20(3): 139-144. (in Chinese)