

MUF 共缩合树脂的动态热机械分析

王 辉, 杜官本

(西南林业大学, 云南 昆明 650224)

摘 要:利用动态热机械分析仪(DMA),对不同合成工艺条件下制备的氨基共缩合树脂性能进行了分析。基于 DMA 分析仪的优势,重点从固化特征方面对氨基共缩合树脂进行了表征。结果表明,不同合成工艺路线,对 MUF 共缩合树脂的固化特征温度有不同影响,而且,当固化剂存在时,不同氨基树脂又表现出了不一样的固化历程,有助于树脂固化速度的提高。通过测试不同固化剂加量条件下的 DMA 特征参数,结果显示氯化铵作为固化剂时,加入量控制在 0.5%~1.0%之间,可获得优良的胶层性能。

关键词:共缩合树脂;固化;动态热机械分析

中图分类号:S781.65 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2014)05-0186-05

DMA Analysis of Amino Co-condensation Resin

WANG Hui, DU Guan-ben

(Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224, China)

Abstract: The performances of amino co-condensation resin synthesized with different procedures were analyzed by DMA. Taking advantages of DMA instrument, amino co-condensation resin was examined with the emphasis of curing characteristics. The results showed that, there existed some relationships between curing characteristic temperature MUF co-condensation resin and cooking process, moreover, when curing agent was added, three MUF resins showed different curing processes, and the curing velocity was improved. By comparing DMA characteristic parameters at different curing agent additions, the results suggested that the performance of glue line was the best when ammonium chloride addition was 0.5%~1.0%.

Key words: co-condensation resin; curing; DMA

氨基树脂,主要是指含有氨基(-NH₂-)的化合物与甲醛在一定工艺条件下合成的一种初期聚合物。目前,在木材工业中,脲醛树脂是用量最大、应用最为广泛的氨基树脂之一,原因在于其合成原料低廉的成本以及树脂具备优良的胶接性能等。然而,众所周知,脲醛树脂也具有其固有的缺陷,即耐水、耐候性差、游离醛含量高^[1]。针对这些缺陷,进行了许多的改性工作^[1-2]。其中,利用三聚氰胺进行改性是一种相对比较普遍的改性手段,因为三聚氰胺与尿素同属于氨基类化合物,从化学合成原理上比较易于实现。因此,本研究要讨论的氨基共缩合

树脂主要指由三聚氰胺、尿素、甲醛 3 种原料在特定工艺条件下合成的一种氨基树脂。

动态热机械分析(DMA)是一种在程序控制温度条件下,测量物质在动态负荷作用下物理、力学性质随温度或时间变化的一种热分析技术手段^[3-4]。不同于差式扫描量热分析(DSC),动态热机械分析更能真实的反应不同材料在实际应用中的变化特征,能够快速对材料的相关性能做出评价和分析,为实际运用提供可靠的理论数据和支撑^[5]。

基于动态热机械分析仪的优势,着重对不同合成工艺条件下氨基共缩合树脂的相关性能进行分析

和评价。

1 材料与方法

1.1 试验材料

尿素(Urea),分析纯(AR),天津化学试剂三厂出品。

甲醛(Formaldehyde),纯度为 37%~40%的溶液,重庆川江化学试剂厂出品。

三聚氰胺(Melamine),工业级,纯度 99.8%,符合 GB/T9567-1997。

氢氧化钠(Sodium hydroxide),分析纯(AR),汕头市达濠区精细化学品有限公司出品。

乙酸(acetic acid),分析纯(AR),广东光华化学厂有限公司,蒸馏水等。

1.2 氨基共缩合树脂合成方法

方法一:工艺特点为甲醛、三聚氰胺一次性加料,尿素分 2 批添加,整个合成工艺遵循“碱-酸-碱”工艺流程特点。由此条件下合成的树脂命名为 MUF1。

方法二:工艺特点为甲醛、三聚氰胺一次性加入,而尿素分 3 批添加,整个工艺流程遵循三聚氰胺甲醛树脂的合成工艺,即“弱碱”性合成工艺条件。由此条件下合成的树脂命名为 MUF2。

方法三:工艺特点为甲醛一次性加入,三聚氰胺分 2 批添加、尿素分 2 批添加。整个工艺流程遵循“碱-酸-碱”的合成工艺流程特点。由此条件下合成

的树脂命名为 MUF3。

以上不同合成工艺条件下,甲醛与氨基基团的最终摩尔比是一致的,详细操作步骤见文献[6]。

1.3 DMA 分析测试方法

测试基本原理:动态热机械分析(DMA)主要研究样品处于程序控制的温度下,并对样品施加单频或多频的振荡力,通过测试样品的储能模量(E')、损耗模量(E'')和损耗因子($\tan\delta$)随温度、时间或力的频率的函数关系来反映样品的物理、机械性能的变化^[7-8]。

试验用 NETZSCH DMA 242C 分析仪,通过测试储能模量、损耗模量以及损耗因子等的变化来考察 MUF 树脂的性能变化过程。测试采用三层夹心法,即将所测胶液涂于试样尺寸为 50 mm(长)×10 mm(宽)×5 mm(厚)的木片(松木)上,涂胶量为 250 g/m²,双面涂胶,凉置约 5 min 后,在双悬臂三点弯曲模式下进行测试。测试温度范围为 20~260℃,升温速率 5℃/min,最大振幅 60 μm,测试频率 1、5、10、20 Hz,样品最大动态力 1.5 N。

2 结果与分析

2.1 不同测试频率下氨基共缩合树脂的 DMA 表征

为了确定 DMA 测试频率参数,选用 MUF3 共缩合树脂进行了不同频率条件下的表征,储能模量和损耗角正切测试结果如图 1 和图 2。

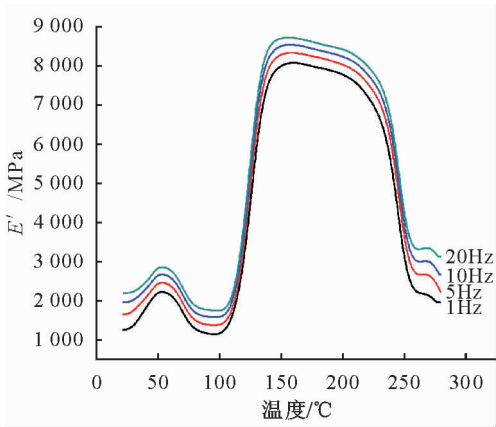


图 1 不同测试频率与储能模量关系

Fig. 1 Relationship of energy and frequency

根据图 1、图 2 不同参数的变化结果可以发现,在不同测试频率条件下,无论是储能模量(E'),还是损耗角正切($\tan\delta$),其变化趋势一致,没有太大区别。因此,可以确定测试频率不会对树脂的性能变化和评价造成显著影响,可以仅选定在特定频率条件下进行分析。

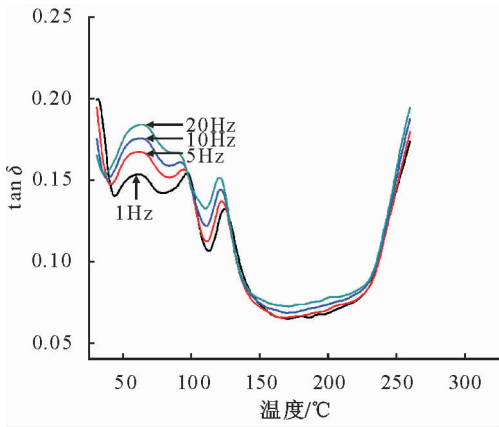


图 2 不同测试频率与损耗角正切关系

Fig. 2 Relationship of Tan δ and frequency

2.2 不同合成工艺条件下氨基共缩合树脂的 DMA 表征

2.2.1 本体树脂的 DMA 表征 本体树脂是指在不同合成工艺条件下制备得到的,没有经过任何附加处理的液态树脂。图 3 中分别为本体树脂的储能模量和损耗角正切测试结果。储能模量(E'),又名

“实”模量,主要用于反映材料弹性部分应力与应变之间的关系。损耗角正切的变化主要反映储能模量与损耗模量之间的变化关系^[9-10],同时,也常常与玻

璃化转变温度相关联。通常以损耗角正切的峰值温度来定义为材料的玻璃化转变温度进行分析。因此,采用了同样的方法进行定义。

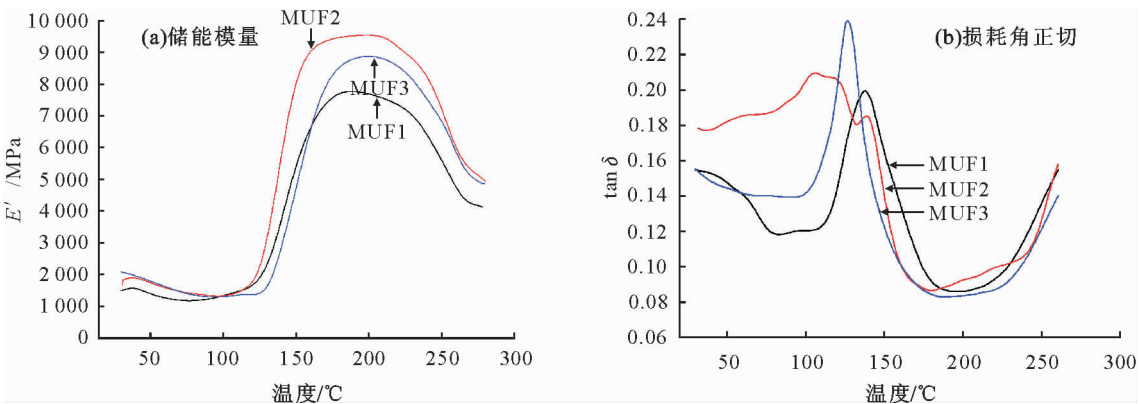


图 3 本体 MUF 共缩合树脂的 DMA 测试图谱

Fig. 3 The DMA spectrum of MUF resin

由测试结果中不同参量的变化可以发现,不同合成工艺条件下,树脂的储能模量值不尽相同。即反映了树脂在温度不断变化条件下,通过固化以后所获得的最大强度性能有所不同, $E'(MUF2) > E'(MUF3) > E'(MUF1)$ 。在达到最大模量以后,随着温度的继续上升,会逐渐发生分解反应,MUF1 最先表现出分解特征,模量下降。从损耗角测试曲线所对应的峰值温度来看,MUF2 树脂的固化温度

最低,固化容易进行,MUF1 树脂所需的固化温度最高,固化需要相对较高的能量。

2.2.2 本体树脂加固化剂后的 DMA 表征 在实际生产应用当中,为了提高生产效率,获得满意的胶接强度,通常会在氨基树脂中配备一定的固化剂进行使用。图 4 主要对固化剂条件下的氨基树脂性能特征进行了表征。

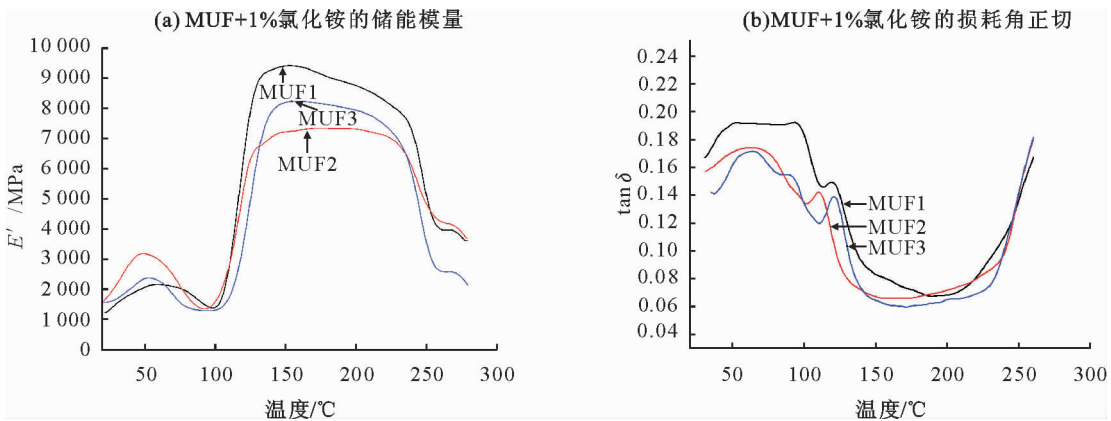


图 4 MUF 共缩合树脂+1%氯化铵的 DMA 测试图谱

Fig. 4 The DMA spectrum of MUF resin + 1% NH_4Cl

同图 3 中的测试结果相比较可以看出,在加入固化剂以后,MUF 共缩合树脂的模量以及损耗角发生了较大的变化。在 1%氯化铵作为固化剂的作用下,由损耗角正切峰值温度的变化可以看出,固化剂的加入可以极大地促进其峰值温度向低温方向移动,提高了树脂的固化速度。同时,由原来的一个尖峰变成了比较缓和的 2 个峰值,说明了在固化剂作用条件下,其固化机理不同于未加固化剂的情况。而且,在较低温度下边开始有固化迹象,即在 100℃

之前出现了一次模量小幅度的增加,主要源于树脂与基体材料之间的相互作用,产生了一定的预固化,促使模量上升。之后,随着温度的上升,树脂的流动性逐渐增加,模量又开始下降,当温度上升至 100℃左右时,MUF2 先于 MUF1 和 MUF3 树脂开始固化,模量开始迅速增加。由于前期预固化的影响,MUF2 树脂的最高模量值要低于 MUF1 和 MUF3。而 MUF1 和 MUF3 之间的玻璃化转变温度并没有本质的区别。

在树脂固化速度加快的同时,模量发生了不同程度的改变。MUF1 在 1.0% 固化剂作用下,模量由 8 023.75 MPa 增加到了 10 694.60 MPa,而 MUF2 和 MUF3 的模量均有不同程度的小幅下降,MUF2 树脂的下降幅度最大,约为 15.4%。可能是由于在较低 pH 值条件下,虽然可以加快树脂固化,但也可能导致形成的胶层脆性更大,致使模量下降。同时,固化剂作用条件下,形成的胶层结构更为致密,在一定温度范围内耐热性能更好,即 230℃ 之前,模量可以基本保持稳定,尤其是 MUF2 和 MUF3 树脂。

2.3 固化剂含量与氨基共缩合树脂性能关系的 DMA 表征

固化剂一方面可以加快树脂的固化,提高生产效率,获得优良的胶接性能,但是,随着固化剂用量的增加,残留在固化后体系中的酸的含量也越多^[15]。因此,合适的固化剂添加量对于获得优良的胶层性能至关重要。其 DMA 测试表征结果如图 5 所示。

由图 5 中模量的变化可以看出,不同固化剂用量对树脂能达到的最大模量值的影响有所不同。随着固化剂用量的增加,树脂固化后的最大模量值呈逐渐增加的趋势。同时,由模量的变化曲线可以发现,未加固化剂和加入固化剂的 MUF 树脂的固化过程有所不同,即固化剂的加入使储能模量的变化出现了 2 个区域,与损耗角正切图谱中的 2 个峰值相对应,表明树脂固化过程中包含 2 个区域或者说存在 2 种类型的反应。如果将储能模量变化图中的起始点视为固化起始温度,与损耗角正切图谱中的峰值不是特别吻合,因此,将第 1 峰值视为凝胶点、第 2 峰值为玻璃化转变温度更为合理。固化剂用量越多,树脂的固化温度越低,说明树脂固化速度越快。即使在玻璃化转变温度以后,树脂的固化仍在延续和增加。随着固化反应的进一步加深,固化后胶层的刚性增加速度远高于损耗模量的增加,损耗角正切便开始下降。

储能模量越大,表明树脂固化后形成的强度越高,由图中储能模量的变化看出,固化剂不仅可以加快树脂的固化,而且能使树脂形成致密的结构体系,但同时也带来一定的负面效应,即胶层中会残留有酸性物质,对树脂的耐久性造成不良影响,即随着温度的升高,固化后的胶层会发生热分解现象。综合树脂的固化特征以及胶层的耐久性能分析,氯化铵作为固化剂时,加入量应该控制在 0.5%~1.0% 之间为最佳选择。

3 结论

利用动态热机械分析(DMA),重点从树脂的固化以及胶层性能特征方面,考察了不同合成工艺条件下,MUF 共缩合树脂的性能。通过对本体树脂以及固化剂存在条件下,MUF 树脂的 DMA 表征结果可以得出,不同合成工艺路线对最终树脂的固化性能有一定的影响,将原料分多次加入进行反应,得到的 MUF 共缩合树脂性能较优,当固化剂存在时,会使树脂的固化历程发生改变。同时,也极大地加快了树脂的固化速度,使得树脂的最终模量有所增加。在氯化铵作为固化剂时,加入量控制在 0.5%~1.0% 之间,可以获得优良的胶层性能。

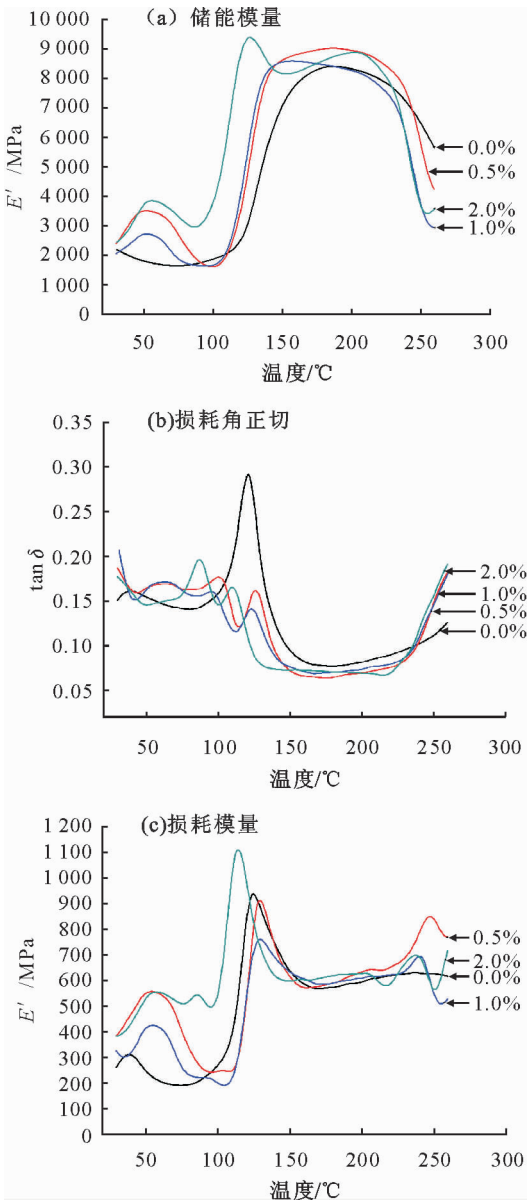


图 5 不同固化剂条件下 MUF3 树脂的 DMA 测试图谱
Fig. 5 The DMA curves of MUF 3 resin with different curing agents

参考文献：

- [1] 范捷. 脲醛树脂胶黏剂低毒性改性剂研究[J]. 绿色科技, 2013(6):150-151.
- [2] 洪晓东,孙超,牛鑫,等. 改性脲醛树脂的合成及性能[J]. 化工进展, 2013, 32(4):848-852.
HONG X D, SUN C, NIU X,*et al.* Synthesis and properties of modified urea-formaldehyde[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4):848-852. (in Chinese)
- [3] 胡够英,李延军,杜兰星,等. DMA 技术在木材科学中的应用及展望[J]. 林业机械与木工设备, 2011,39(6):9-12.
HU G Y, LI Y J, DU L X,*et al.* Application and prospect of dynamic mechanical analysis in wood science[J]. Foestry Machinery & Woodworking Equipment, 2011, 39(6):9-12. (in Chinese)
- [4] 陈广辉,武轲,杨亚峰,等. DMA 在木质复合材料研究中的应用及展望[J]. 中南林业科技大学学报, 2012,32(6):177-179.
CHEN G H, WU K, YANG Y F,*et al.* Application and development of dynamic mechanical analysis in wood composites Researches[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012,32(6):177-179. (in Chinese)
- [5] 黄晓东,谢敏芳,刘雁. 马来麻竹生物质风电叶片的制造与评价[J]. 西北林学院学报, 2011,26(1):223-228.
HUANG X D, XIE M F, LIU Y. Manufacture and performance evaluation of wind turbine blades form dendrocalamus latiflorus biomass composite materials[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2011,26(1):223-228. (in Chinese)
- [6] 王辉,杜官本,梁坚坤. 三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析[J]. 西北林学院学报, 2013,28(4):166-169.
WANG H, DU G B, LIANG J K. Curing process of MUF co-polymer resin[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2013,28(4):166-169. (in Chinese)
- [7] 朱丽滨,顾继友. 利用动态热机械分析仪对低毒脲醛树脂性能的研究[J]. 林产工业, 2006,33(5):36-38.
ZHU L B, GU J Y. Study on properties of low toxic UF resin using DMA[J]. China Forest Products Industry, 2006,33(5):36-38. (in Chinese)
- [8] 魏莉萍,刘运传,郑会保,等. DMA 测量高聚物粘弹性参数重复性研究[J]. 工程塑料应用, 2007,35(6):54-57.
WEI L P, LIU Y C, ZHENG H B,*et al.* Research on the re-
- peatibility of polymer viscoelstic parameters measurments by DMA[J]. Engineering Plastics Application, 2007,35(6):54-57. (in Chinese)
- [9] CHEN Y F, CHEN Z Q, XIAO S Y, *et al.* A novel thermal degradation mechanism of phenol-formaldehyde type resins[J]. Thermochimica Acta, 2008,(476):39-43.
- [10] 杜官本,雷洪, A. Pizzi. 脲醛树脂固化过程的热机械性能分析[J]. 北京林业大学学报, 2009,31(3):106-110.
DU G B, LEI H, A PIZZ. Curing reaction of urea-formaldehyde resin by thermal mechanical analysis[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2009,31(3):106-110. (in Chinese)
- [11] 吴晓青,李嘉禄,康庄,等. TDE-85 环氧树脂固化动力学的 DSC 和 DMA 研究[J]. 固体火箭技术, 2007,30(3):264-268.
WU X Q, LI J L, KANG Z,*et al.* Study on curing kinetics of TDE-85 epoxy resin by means of DSC and DMA[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007,30(3):264-268. (in Chinese)
- [12] YOUNG B N, MOON G K. Curing of low level melamine-modified urea-formaldehyde particleboard binder resins studied with dynamic mechanical analysis(DMA)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005,97:377-389.
- [13] 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)
- [14] SUMIN KIM, HYUN-JOONG KIM, HEE-SOO KIM, *et al.* Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-modified urea-formaldehyde resins[J]. J. Adhesion Sci. Technol., 2006,20(8):803-816.
- [15] 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, 2005,12,25(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, 12,25(4):11-16. (in Chinese)