

利用时域核磁共振研究 脲醛树脂的固化过程

邵朱伟, 张明辉, 周云洁, 李新宇

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 内蒙古呼和浩特 010018)

摘要: 利用时域核磁共振(TD-NMR), 测试加入氯化锌(ZnCl_2)固化剂时, 脲醛树脂(UF)的固化过程, 旨在为胶黏剂固化研究提供新的方法。试验结果表明: 通过简单操作 TD-NMR, 可以快速地得到 UF 树脂固化过程的弛豫时间分布谱图; 在 100~120 °C 范围内, ZnCl_2 水解生成盐酸, UF 树脂分子间发生缩聚反应; 当温度高于 140 °C 时, 固化反应基本结束。

关键词: 时域核磁共振; 脲醛树脂; 氯化锌; 固化

中图分类号: TQ433.431

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2014)05-0024-04

Urea-Formaldehyde Resin Curing Process Analysis by Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance

SHAO Zhu-wei, ZHANG Ming-hui, ZHOU Yun-jie, LI Xin-yu

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, Inner Mongolia, China)

Abstract: To find an easy way to study a curing process for urea-formaldehyde resin, the authors made use of time-domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) to evaluate the process with zinc chloride as the curing agent. The results showed that relaxation time distribution for urea-formaldehyde resin in the solidification process was rapidly formed. The curing reaction of the UF resin occurred as the temperature rose from 100 °C to 120 °C, and was completed at 140 °C.

Key words: time-domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR); urea-formaldehyde resin; zinc chloride; curing

脲醛树脂(UF)的生产工艺简单、原料易得、成本低廉,是木材加工领域的主要胶黏剂^[1-2],研究其固化反应过程对实际生产有重要的理论指导意义。目前主要有 3 种研究方法:非等温差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)^[3]、热机械分析法和扭转振动自由衰减型粘弹性测定法^[4],其中

DSC 是最普遍使用的方法,但对实验操作技术要求较高,试验成本较高。

时域核磁共振(Time-domain nuclear magnetic resonance, TD-NMR),是通过测定材料中的氢原子,形成弛豫时间分布谱图^[5],图中信号幅度反映了固化体系中氢原子的信号量。信号幅度越大,总峰面积越大,氢原子信号量越多。时域核磁共振技术操作简单、快捷、无破坏性,已经由单一的物理领域拓展到食品、医学、测井、木材等领域^[6-8],但该技术木材胶黏剂领域内的应用仍是空白。

鉴于时域核磁共振技术操作简单、试验成本低,

收稿日期: 2013-11-15; 修改日期: 2014-07-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“基于质子探针的木材和水关系的研究”(30800866); 国家自然科学基金资助项目“基于质子探针的木质材料弛豫特征分析”(31160141)。

作者简介: 邵朱伟(1989—),男,内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院硕士研究生。

责任作者: 张明辉,男,内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院教授。

笔者选用氯化锌(ZnCl_2)作为固化剂,在 $30\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,利用 TD-NMR 测定 UF 树脂的弛豫时间特性变化过程,分析 UF 树脂的流变性和硬度等指标,旨在为胶黏剂固化过程研究提供新的方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) UF 树脂,试验室自制, $n(\text{U}):n(\text{F})=1:1.2$,pH 值为 9。

2) 氯化锌 ZnCl_2 ,分析纯,外购。

1.2 主要设备

上海纽迈科技有限公司生产的 Micro MR 型时域核磁共振仪(探头直径为 15 mm);上海齐欣科学仪器有限公司生产的 DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱等。

1.3 试验方法

1.3.1 TD-NMR 测试参数设置

弛豫时间分布谱图有两种表示方法:自旋-自旋弛豫时间(T_2)和自旋-晶格弛豫时间(T_1)。 T_2 反应被测材料的流动性, T_2 值越小,被测材料的流动性越差; T_1 反应被测材料的硬度, T_1 值越大,被测材料的硬度越大^[9]。

利用自旋回波(Carr-Purcell-Meiboom-Gill,CPMG)脉冲序列测定 UF 树脂的 T_2 ,参数设置为:中心频率 22.8 MHz, 90° 脉冲宽度 13 μs , 180° 脉冲宽度 27 μs ,回波个数 2 000,回波时间 1 ms,采样频率 100 kHz,等待时间为 1 000 ms,峰点奇偶设置为全部。

利用反转回复(Inversion recovery,IR)脉冲序列测定 UF 树脂的 T_1 ,参数设置为:主频率 22.8 MHz, 90° 脉冲宽度 13 μs ,采样点数为 1 024, 180° 脉冲宽度 27 μs ,自旋-晶格弛豫曲线所需要的数据点数定为 20,采样频率 100 kHz,等待时间 1 000 ms。

1.3.2 TD-NMR 测定 UF 树脂固化过程

称量 2.86 g 的 UF 树脂胶置于样品管中,加入 0.14 g 的 ZnCl_2 (占 UF 树脂质量的 5%),搅拌均匀,将样品管放在设定温度的烘箱中,保持 5 min,取出后立即放在设置好参数的时域核磁共振仪中测量 T_2 和 T_1 ;再利用 CONTIN 反演程序进行反演,进而得到 UF 树脂的 T_2 分布谱图和 T_1 分布谱图。温度设定分别为 30、40、60、80、100、120、140、160 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 UF 树脂固化过程中自旋-自旋弛豫时间(T_2)变化

图 1 为添加 ZnCl_2 固化剂时,UF 树脂在固化过程中 T_2 分布谱图;图 2 为 T_2 分布的总峰面积随温度的变化趋势。

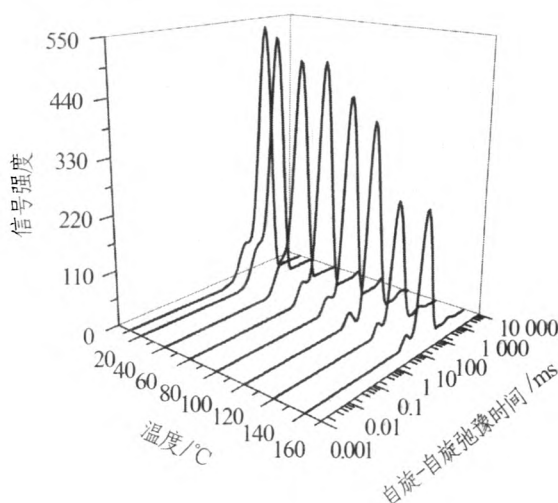


图 1 UF 树脂固化过程中自旋-自旋弛豫时间(T_2)分布谱图

Fig. 1 Spin-spin relaxation time (T_2) distribution of UF resin in curing process

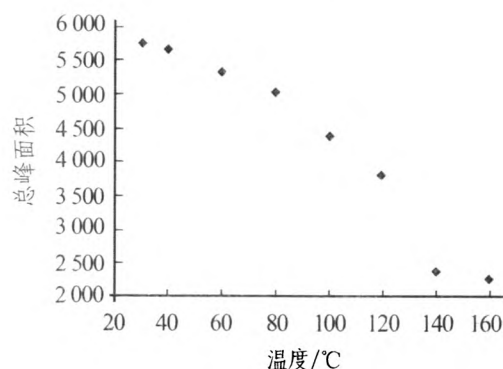


图 2 UF 树脂固化过程中 T_2 总峰面积与温度的关系

Fig. 2 Relationship between total peak areas of T_2 distribution and temperature of UF resin in curing process

由图 1、2 以及试验过程中观察可知:

在温度从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,UF 树脂的 T_2 分布谱图上出现一个波峰, T_2 主要集中在 236.45 ms 附近, T_2 分布谱图的总峰面积逐渐减少,此时 UF 树脂体系处于液态。

在温度 100~120 °C 时,峰值向弛豫时间较小的方向移动,T2 主要集中在 145.08 ms 附近,总峰面积略微减少,UF 树脂体系仍处于液态,但开始缓慢地产生气泡。这是由于固化剂 ZnCl_2 发生水解反应生成盐酸,温度越高越有利于水解,同时生成大量盐酸,UF 树脂分子在酸性条件下发生缩聚反应生成水。

在温度 120~140 °C 时,峰值进一步向弛豫时间较小的方向移动,T2 主要集中在 104.76 ms 附近,总峰面积大幅减小,主要是由于高温破坏了水分子间或者水分子与其他分子间的氢键,使水脱离体系,体系迅速产生大量气泡,成为固液共存状态。

当温度超过 140 °C 时,峰值进一步向弛豫时间较小的方向移动,T2 主要集中在 89.02 ms 附近,总峰面积基本无变化,体系为固态,UF 树脂的固化反应过程结束。

随着温度的升高,T2 逐渐减小,说明在固化反应过程中,UF 树脂体系的流动性逐渐减弱,由液态转变成固态。

2.2 UF 树脂固化过程中自旋-晶格弛豫时间(T1)分布变化

图 3 为添加 ZnCl_2 固化剂时,UF 树脂在固化反应过程中的 T1 分布谱图;图 4 为 T1 总峰面积随温度的变化趋势。

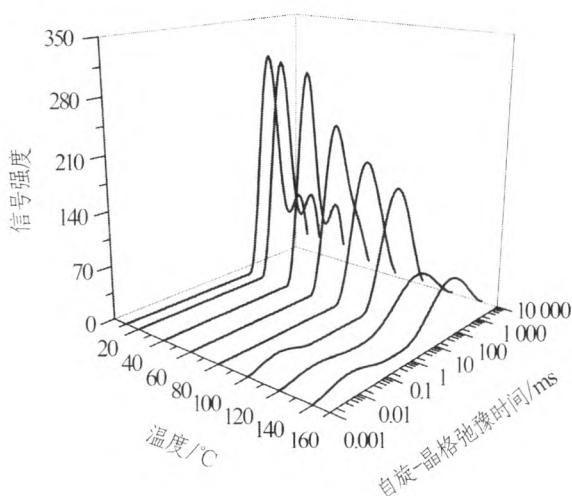


图 3 UF 树脂固化过程中自旋-晶格弛豫时间(T1)分布谱图

Fig. 3 Spin-lattice relaxation time (T1) distribution for UF resin in curing process

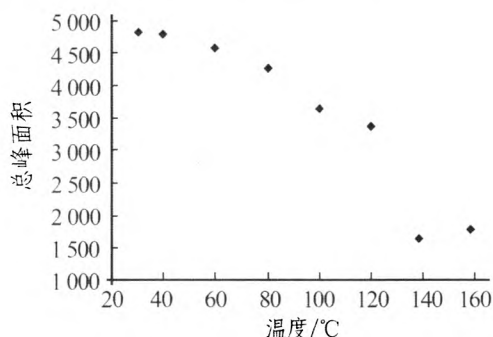


图 4 固化过程中 UF 树脂的 T1 总峰面积与温度的关系

Fig. 4 Relationship between total peak areas of T1 distribution and temperature of UF resin in curing process

由图 3、4 以及试验过程中观察可知:

在温度 30~100 °C 时,T1 总峰面积减少的程度较小,UF 树脂体系处于液态;

在温度 100~120 °C 时,T1 主要集中在 453.49 ms 附近,T1 总峰面积略微减少,体系缓慢地产生气泡。主要是由于固化剂 ZnCl_2 在较高温度下发生水解,生成大量盐酸,UF 树脂在酸性条件下发生缩聚反应生成水,与周围分子相互作用较小的水分子脱离体系;

在温度 120~140 °C 时,T1 主要集中在 200.92 ms 附近,T1 总峰面积降幅较大,体系迅速产生大量气泡,为固液共存状态;

当温度升高至 140 °C 时,峰值向弛豫时间较小的方向移动,T1 总峰面积基本不变,体系为固态,固化反应过程结束。

在 30~140 °C 固化过程中,随着温度的升高,T1 逐渐增大,说明 UF 树脂体系的硬度逐渐增大;当温度高于 140 °C 时,T1 减小,可能是由于温度过高,UF 树脂发生老化现象,硬度降低。

3 结论

1) TD-NMR 技术操作简单,能快速地得到 UF 树脂在固化过程中的弛豫时间分布谱图。添加固化剂 ZnCl_2 时,UF 树脂在 100~120 °C 范围内发生固化,当温度高于 140 °C 时,固化反应基本结束。

2) 由于试验过程的温度间隔较大,存在一定误差,今后有待适当缩小温度范围及温度间隔,以更准确地表征 UF 树脂胶的固化参数。

参考文献:

- [1] 赵临五,王春鹏,张伟,等.低成本E₀级实木复合地板用PUF树脂胶的研制[J].林产工业,2012,39(4):17-19.
- [2] 顾继友,朱丽滨.环保型脲醛树脂在中密度纤维板生产中的应用[J].林产工业,2010,37(4):26-28.
- [3] 吕建,黄洁洁,韦春.改性低毒脲醛树脂的固化研究[J].塑料工业,2007,35(增刊):158-160.
- [4] 顾继友,朱丽滨,小野拉邦.低甲醛释放脲醛树脂固化反应历程的研究[J].林业化学与工业,2005,25(4):11-16.
- [5] 李超.木材中水分弛豫特性的核磁共振研究[D].内蒙古:内蒙古农业大学,2012.
- [6] Han Minyi, Zhang Yingjun, Fei Ying, et al. Effect of microbial transglutaminase on NMR relaxometry and microstructure of pork

- myofibrillar protein gel[J]. Eur Food Res Technol, 2009, 228(4): 665-670.
- [7] Goelman G, Prammer M G. The CPMG pulse sequence in strong magnetic-field gradients with applications to oil-well logging[J]. J Magn Reson, 1995, 113(1):11-18.
- [8] 马大燕,王喜明,张明辉.核磁共振研究木材吸着过程中水分吸附机理[J].波普学杂志,2011,28(1):135-141.
- [9] Leandro Luetkmeyer, Maria Ines Bruno Tavares, Gisele C X Valle, et al. The use of low field NMR and thermal analysis to the wood polymer composite study [J]. Macromolecular Symposia, 2007, 258(1): 108-112.

(责任编辑 向琴)

(上接第12页)

参考文献:

- [1] 于文吉.我国高性能竹基纤维复合材料的研究进展[J].木材工业,2011,25(1):6-8.
- [2] 孟凡丹,余养伦,祝荣先,等.浸渍量对纤维化竹单板层级材料物理力学性能的影响[J].木材工业,2011,25(2):1-3.
- [3] 祝荣先,于文吉.风电叶片用竹基纤维复合材料力学性能的评价[J].木材工业,2012,26(3):7-10.
- [4] 祝荣先,周月,任丁华,等.制造工艺对竹基纤维复合材料性能的影响[J].木材工业,2011,25(3):1-3.
- [5] 张亚梅,余养伦,于文吉.热处理对毛竹竹材颜色变化的影响[J].木材工业,2009,23(5):5-7.
- [6] 张亚慧,孟凡丹,于文吉.疏解次数对竹基纤维复合材料性能的影响[J].木材工业,2011,25(5):1-4.
- [7] 张亚慧,祝荣先,于文吉,等.浸胶竹纤维化单板干燥温度对竹基纤维复合材料性能的影响[J].木材工业,2011,25(6):1-4.

- [8] 俞福惠,李兆龙.日本的竹材着色处理技术[J].今日科技,1986(7):10-11.
- [9] 韦双颖,顾继友,孟黎鹏,等.桦木单板芯表层染色工艺参数的遴选[J].东北林业大学学报,2007,35(4):34-35.
- [10] 王菊生.染整工艺原理:第3册[M].北京:中国纺织出版社,1984.
- [11] Tenorio C, Moya R, Quesada-Pineda H J. Kiln drying of Acacia mangium wood: colour shrinkage, warp, split and check in dried lumber[J]. Journal of Tropical Forest Science, 2012, 24(1):125-139.
- [12] Zhang Y M, Yu Y L, Yu W J. Effect of thermal treatment on the physical and mechanical properties of *Phyllostachys pubescens* bamboo[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2013, 71(1):61-67.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

(上接第23页)

参考文献:

- [1] ASTM D 5456. Standard specification for evaluation of structural composite lumber products [S].
- [2] 王宏棣,时兰翠.单板条平行成材(PSL)研究现状及发展趋势[J].林业科技,2007,32(4):51-53.
- [3] 高婧,王石建,朱祥光,等.工艺因子对杨木碎单板PSL材性变异性的影响[J].林业科技开发,2011,25(1):57-59.
- [4] 那斌,王雯雯,王实建,等.单板条层积材(PSL)施胶方法与热压工艺的研究[J].西北林学院学报,2012,27(1):241-245.
- [5] 卢晓宁,王石建,宋明鑫,等.单板条层积材力学性能的预测模

- 型[J].南京林业大学学报(自然科学版),2012,36(4):119-122.
- [6] Denes L, Lang E M, Kovacs Z. Product development from veneer-mill residues: An application of the Taguchi's method [J]. Wood and Fiber Science, 2006, 38(1): 36-48.
- [7] Dai C P, Yu C M, Zhou C. Theoretical modeling of bonding characteristics and performance of wood composites. Part I. Inter-element contact[J]. Wood and Fiber Science, 2007, 39(1):48-55.

(责任编辑 张一萍)

欢迎订阅《木材工业》杂志,邮发代号 2-311

订单下载请登录: www.criwi.org.cn/mcgy_zz/