

应用DSC方法对脲醛树脂氯化铵固化反应的 研究

刘若工

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

应用差示扫描量热法(DSC)研究表明,液体脲醛树脂加入氯化铵后,在敞开体系中,温度在100℃前出现明显的放热峰,峰顶温度在一定的放置时间内不变,对应的放热量有下降的趋势;峰顶温度和峰高随氯化铵增加而变化,在氯化铵用量到达1.5%左右时(以固体树脂计),二者均不再变化。

作者认为,放热峰对应于树脂的初步固化,与羟甲基消耗有关。采用Kissinger方法求出反应的活化能为 $80 \pm 3 \text{ kJ/mol}$,反应级数1.5。

前 言

脲醛树脂作为一种粘合剂材料广泛应用在木材工业中,由于它是一种热固性树脂,其固化过程的参数影响到固化产物的结构、人造板产品性能及耐久性。

采用热分析技术可直接跟踪化学及物理变化的热效应,也是研究木材粘合剂固化行为的有效手段^[1-3]。水町浩曾使用差热分析(DTA)方法测定了在不同木粉存在条件下不加固化剂时脲醛树脂固化反应的活化能^[4]。S. Chow等也用DTA、热分析、红外

A Study on $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ System

1. The pH Value Variation of $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ System with Temperature, Concentration, Urea and Methylolurea Compounds

Wu Shuhong Sun Zhenyian

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

This study focuses on the effects of temperature, concentration, urea and methylolurea compounds on the pH values of $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ system. Through experiment, the results are obtained as follow: 1) the pH values of the system increase with rise of temperature and decrease with increase of formaldehyde concentration, 2) addition of urea methylolurea compounds makes the pH value decrease by approximately 1 pH unit.

光谱方法研究过脲醛树脂在加入氯化铵后的放热过程^[5]，但对体系的活化能、固化反应动力学未作分析研究。Myers, G.^[6]、赵凤娥等^[2]采用差示扫描量热法(DSC)测定了密闭容器中不同固化体系下脲醛树脂的热谱，但未能提供更多的信息。

本文采用DSC方法研究脲醛树脂加入氯化铵后的固化反应，求出活化能、反应级数及放出的热量，这为选择固化剂、了解脲醛树脂固化过程、制定合理的热压工艺参数，从而为改善人造板产品性能提供依据。

实 验 部 分

一、材料

脲醛树脂：N—7，摩尔比(F/U)为1.75，固体含量61%*，胶合板用，北京光华木材厂生产。MN—12，摩尔比为1.63，固体含量60%*，刨花板用，北京木材厂生产。

氯化铵：分析纯试剂。

二、仪器

差动热分析仪：CDR—1，上海天平仪器厂。

三、样品准备与测量

1. 以脲醛树脂固体为基准，称取定量的氯化铵粉末，加到液体树脂内，搅拌5分钟后取样15毫克，30分钟后，在空气中以 α - Al_2O_3 为参比，铝坩锅加盖片不密封进行DSC测量。

2. 热分析池用纯金属锡粉末标定。

四、分析方法

1. 用切线法求出峰的起始(T_i)、峰顶(T_p)、结束温度(T_f)。剪纸称重法求出峰面积(A)，对应的热焓(H)按下式计算。

$$H = bA \dots\dots\dots 1$$

式中：H—热焓(J)；

A—峰面积(mm²)；

b—仪器常数。

对应脲醛树脂单位固体重的热焓变化：

$$\Delta H = H / (W \times D) \dots\dots\dots 2$$

式中：W—液体试样重(g)；

D—固体含量(%)；

ΔH —脲醛树脂单位重量的热焓变化(J/g)。

2. 活化能 ΔE ，反应级数n按Kissinger^[7]方法计算。

$$\frac{d(\ln \frac{\phi}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{\Delta E}{R} \dots\dots\dots 3$$

式中： ϕ —升温速率(K°/min)；

T_p —峰顶温度(K°)。

反应级数： $n = 1.26S^{1/2} \dots\dots\dots 4$

式中S定义为曲线两拐点的斜率之比。

结 果 与 讨 论

1. 一般观察。

脲醛树脂MN—12加入2.0%氯化铵或不加氯化铵时，升温速率为10°C/min的DSC谱图如图1所示。

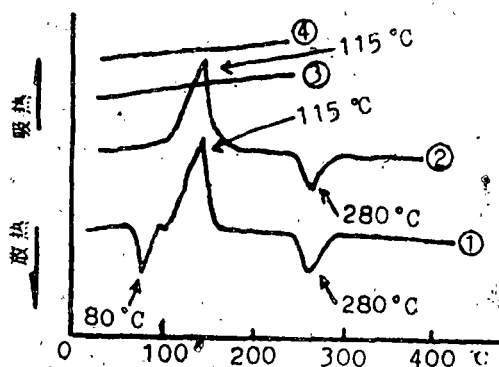


图1 脲醛树脂加入和不加入氯化铵的DSC谱图

①加氯化铵；②不加氯化铵；

③升温至200°C后降温曲线；

④升温200°C后降温、再升温曲线。

由图1可见，脲醛树脂加入氯化铵后的DSC谱图变化为：在100°C前出现明显的放热峰，起始温度 T_i 为60°C，结束温度为95°C，

* 实测值

对应的峰顶温度 T_p 为 80°C ，且与升温速率 ϕ 等因素有关。放热峰过后，立即取出样品观察，脲醛树脂已由液体转变成坚硬的白色固体。在 100°C — 160°C 范围内，加和不加氯化铵的脲醛树脂均出现较大的吸热峰，且峰形复杂，包含有数个小峰，可能是水分或小分子液体挥发的吸热峰。此时打开炉盖有甲醛气味，样品呈白色，有蜂窝状空洞。继续升温，树脂在 280°C 附近发生氧化交联的放热峰， 400°C 取出样品观察，树脂已成黑色炭化物。

升温到 200°C 后降温、再升温曲线（图1—③，④）未再出现吸、放热峰，表明脲醛树脂在吸热峰过后已完全固化。

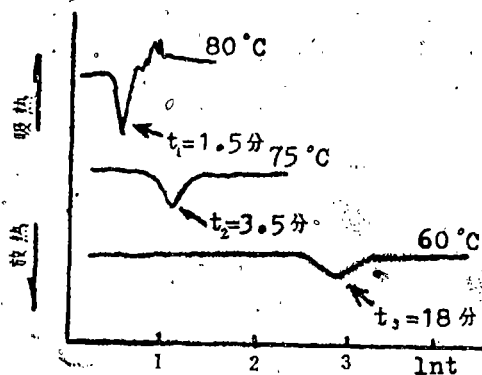
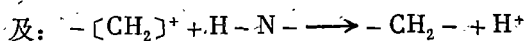
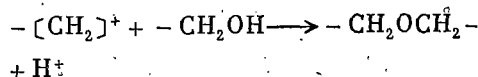
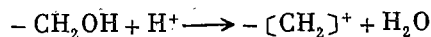


图2 恒温状态下加氯化铵后脲醛树脂放热峰与时间关系

树脂：MN-12；样品放入测量池时计时。

图2为恒温状态下，脲醛树脂加入氯化铵后出现的放热峰与时间的关系。放热峰出现的时间随温度的降低而增加，可以认为它是固化反应的诱导期。在诱导期内氯化铵与甲醛反应，在生成足够活度的氢离子后，才开始明显的催化作用。诱导期的长短与脲醛树脂的放置时间相连系。放热峰的宽度随温度降低而增加，峰高随温度降低而下降。表明放热峰内发生着化学反应，随温度增加，反应加快。S. Chow认为放热峰为羟甲基的消耗[5]。R. Steiner使用扭辨分析研究了脲醛树脂加入氯化铵后树脂的相对刚度与温度关系时发现，在 100°C 前相对刚度出现小峰[8]。因此，可以认为在放热峰内，脲醛树

脂已经发生了初步的固化反应，即羟甲基的相互缩合以及羟甲基与胺基上的氢相互缩合，在由氯化铵生成的酸催化下反应形成正碳离子中间体：



最后形成了亚甲基键和醚键，使分子链增长、交联，并使树脂由液态转化成固态，呈现一定的硬度和强度。随着温度上升，亚甲基醚键会向更稳定的亚甲基键转化，转化过程涉及到化学键的重排，小分子的逸出，引起刚度下降、强度不确定，最后随着亚甲基键增加，强度、刚度上升达到恒定。

2. 脲醛树脂加入氯化铵后的放置时间 t 与放热峰位置和放热量 ΔH

脲醛树脂加入氯化铵后，体系粘度缓慢上升，直至凝胶。为考察加入氯化铵后的放置时间对放热反应的影响，测定了不同放置时间的DSC谱图，其对应的放热峰位置及热焓变化列于表1。

表1 加氯化铵后脲醛树脂放置时间 t 与放热峰、热焓关系

No.	t (h)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	$-\Delta H$ (J/g)	$(dH/dt)_{\max}$ (J/g·sec)
1	0.5	60	78	83	87	1.0
2	1	55	76	84	82	1.1
3	2	58	78	83	70	0.9
4	3	58	77	86	57	1.0
5	4	64	75	82	55	0.8
6	6	64	75	90		0.8
7	10	55	70	82		0.8
8	>24	—	—	—		—

注：树脂MN-12；氯化铵，2.1%；室温：
 18°C ；升温速率， $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

由表1可见，峰顶温度 T_p 在加入氯化铵后3小时内变化不大，但对应的放热量 $-\Delta H$ 和峰高 $(dH/dt)_{\max}$ 却有下降的趋势。24小时后放热峰完全消失。表明体系内的羟

甲基在室温附近仍在反应,但比升温过程时要慢得多,在一定的放置时间内,不影响 T_P 测量的重现性。

在人造板生产中,若一次调胶供数小时使用,由于放热量随放置时间下降,有可能影响板坯热压时内部或胶层的升温速率及温度分布,造成成品强度的波动。若能连续调

表2 氯化铵用量与放热峰位置的关系

No.	NH ₄ Cl (%)	T _i (°C)	T _P (°C)	T _f (°C)	(dH/dt) _{max} (J/g·Sec)
1	0.5	79	91	—	0.13
2	1.0	58	80	88	0.76
3	1.5	64	78	85	1.1
4	2.1	57	77	85	1.1
5	3.4	64	78	85	1.1

注:重量百分数以固体树脂为基准计。

树脂: MN-12; 升温速率: 5°C/min。

胶,可将这种影响降到最小。

3. 氯化铵用量与放热峰的位置

在脲醛树脂内添加不同量的氯化铵,观察放热峰的变化情况,结果如表2所示。

由表2可见,在本实验的氯化铵用量范围内,随着氯化铵量增加, T_P 下降后趋于稳定,而峰高上升后趋于稳定。由于峰高正比于反应速率,可见随氯化铵量增加,反应速率加快,氯化铵量到1.5%左右反应速率达极限而不再变化。这与固化速率与氯化铵的关系相一致⁽¹⁾,表明以氯化铵用量来调节固化速率是有限度的。

4. 升温速率 ϕ 与峰顶温度 T_P 的关系和峰形指数S

在N-7, MN-12树脂内加入1.7%的氯化铵,改变升温率,其对应的峰顶温度 T_P 列于表3。

表3 N-7, MN-12树脂加氯化铵后 ϕ 与 T_P 的关系

No.	ϕ (°C/min)	N-7树脂			MN-12树脂		
		T_P (°C)	$1/T_P \times 10^3$ (1/K)	$\ln(\frac{\phi}{T_P^2})$	T_P (°C)	$1/T_P \times 10^3$ (1/K)	$\ln(\frac{\phi}{T_P^2})$
1	1	50	3.10	-11.55	60	3.00	-11.62
2	2	53	3.07	-10.88	66	2.95	-10.96
3	5	65	2.96	-10.04	77	2.86	-10.11
4	10	71	2.91	-9.38	87	2.78	-9.47
5	20	80	2.83	-8.74	96	2.71	-8.83

以表中 $\ln(\frac{\phi}{T_P^2})$ 为纵坐标, $\frac{1}{T_P}$ 为横坐标作图3,得两条直线,由直线的斜率可计算活化能 ΔE ,截距可计算频率因子A。

对于N-7树脂,活化能为83.0KJ/mol,频率因子为 32.5×10^7 。对MN-12树脂活化能 ΔE 为78.0KJ/mol,频率因子为 1.62×10^7 。

N-7, MN-12树脂加氯化铵后的DSC曲线放热峰峰形指数S及对应的反应级数见表4。

由表4可见,脲醛树脂加入氯化铵后,100°C前放热峰所对应的固化反应的表观反应级数为1.5。表明此固化反应不是一个简

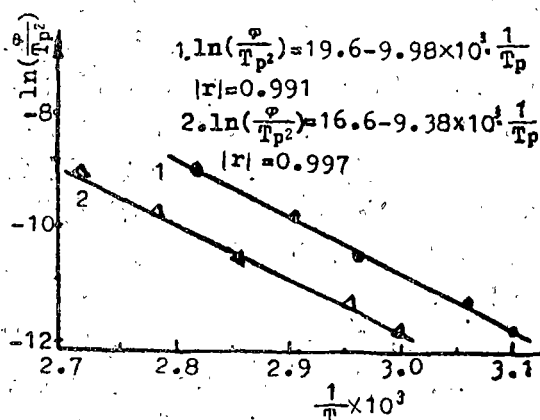


图3 $\ln(\frac{\phi}{T_P^2})$ 与 $\frac{1}{T_P}$ 关系图

1. N-7, 2. MN-12.

单的反应。

表4 脲醛树脂加氯化铵后放热峰形指数S与反应级数n

No.	N-7树脂			N-12树脂		
	S ₁	n ₁	$\bar{n}$	S ₁	n ₁	$\bar{n}$
1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
2	1.4	1.5		1.4	1.5	
3	1.6	1.6		1.4	1.5	
4	1.7	1.6		1.7	1.6	
5	1.2	1.4		1.4	1.5	
6	1.4	1.4		1.3	1.4	
7	1.9	1.7		1.3	1.4	
8	1.2	1.4		1.5	1.6	
9	1.3	1.4		1.7	1.6	

把上述动力学参数与文献值对比列表如5。

表5 脲醛树脂固化反应动力学参数

No.	$\Delta E(KJ/mol)$	n	$A \times 10^7$	备 注
1	83.0	1.5	32.5	N-7,加氯化铵,DSC-Kissinger法,据放热峰算。
2	78.0	1.5	1.6	MN-12,加氯化铵,DSC-Kissinger法,据放热峰算。
3	72.3	。	。	加氯化铵,化学分析法,据羟甲基消耗算 ^[9]
4	121.0			不加氯化铵,DTA-Kissinger法,据吸热峰算 ^[4] 。

从表5可见,1,2两项活化能很接近,落在 $80.0 \pm 3 KJ/mol$ 内,与第三项化学分析法得到的结果很相近。如果认为这种差别是不同分析方法造成的话,可认为这几种树脂加入氯化铵后固化反应经过同一途径和活化状态,即经过 $-[CH_2]^+$ 正碳离子中间体。改变合成工艺、配方只能改变羟甲基的浓度和树脂的流动性,不改变固化反应的活化能,但能影响到基团的相互有效碰撞次数,即频率因子A。

同时由表5可见,加入氯化铵后固化反应的活化能比不加氯化铵要小得多,加入氯化铵确实改变了反应途径,氯化铵起到了催化固化反应的作用。

结 论

1.脲醛树脂加入氯化铵后,在DSC谱图

上 $100^\circ C$ 前出现了明显的放热反应,对应为树脂的初步固化,反应的表观活化能为 $80 KJ/mol$,反应级数为1.5。放热峰峰顶温度随升温速率增大而升高;随氯化铵用量增加而下降,然后不再变化;在一定的放置时间内不变。

2.脲醛树脂加入氯化铵后放热量随放置时间增加而减少,对MN-12树脂在0.5—4小时内为 $87.2—55.0 J/g$ 。放热峰峰高随氯化铵增加而增加,在1.5% (以固体树脂为基准)左右时不再变化。

3.脲醛树脂加入氯化铵,降低了固化反应的活化能,氯化铵起到了催化固化反应的作用。

参 考 文 献

- (1)刘启明、吴羽飞,1983,关于脲醛树脂胶耐水性的研究,南京林产工业学报, No.3, 75-85.
- (2)赵凤娥等,1986,如何检验脲醛粘合剂配方是否符合刨花板工艺的要求,刨花板应用技术讨论会, No.23.
- (3)阿部薰,1977,木材用热硬化性树脂への熱分析の应用,日本接着協会誌, Vol.13(4), 130-139.
- (4)Mizumachi, H., 1973, Activation Energy of the Curing Reaction of Urea-Resin in the Presence of Wood, Wood Science, Vol. 16 (1), 14-18.
- (5)S.Chon, R. Steiner, 1975, Catalytic, Exothermic Reaction of Urea-Formaldehyde Resin, Holzforschung, Bd., 29 (1), 4-10.
- (6)Myers G., 1981, Improve Performance of Urea-Resin Bonds, (2-77-1), June.
- (7)Kissinger, H. E., 1957, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry, Vol.29 (11), 1702-1706.
- (8)Steiner, R., 1987, Behavior of Urea-Formaldehyde Wood Adhesives during early Stages of Cure, Forest Products Journal, Vol.37 (1), 20-22.
- (9)Б.В.Рошмаков……, 1980, О Кинетике и Моделировании Процесса Отверждения Карбамидных Смола, Лесной Журнал, No.3, 77-80.

胶合板胶合强度与厚度结构关系的研究

叶克林

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

本文以单搭接胶合检验理论对胶合板胶合强度试件受力时所产生的应力进行了分析。结果表明,试件上存在着平行于外载 P 的表板拉伸应力和芯板剪切应力、以及垂直于外载 P 的胶合面剥离应力。这三种应力的分布都不均匀,最大值均出现在槽口部位;在厚度结构因素中,厚度比对应力集中系数的影响最大;在生产条件下,表板厚度对应力集中系数的影响可忽略。

对水曲柳、柳桉和榉木三种树种搭配的三层胶合板在一定的厚度比范围内进行了胶合强度测定。厚度比与胶合强度测定值的关系可由二次方程表示,由此得出厚度系数方程和厚度系数。在考虑厚度系数时应注意树种差异。

A Study on the Curing Reaction of UF Resin with NH_4Cl Hardener by DSC

Liu Ruogong

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

The curing reaction of two kinds of UF resins has been studied, namely, for plywood ($F/U=1.7$) and for particleboard ($F/U=1.63$), in the presence of NH_4Cl hardener. The result shows that there is a clear exothermic peak below 100°C with NH_4Cl . The temperature of the peak (T_p) hardly changes at a definite time range, but the exothermic heat (ΔH) and the height of the peak lower with time. The T_p lowers and the height of the peak rises with increase of NH_4Cl amount, when the amount is about 1.5% (based dry resin) both of them are no change.

The exothermic peak is concerned with the disappearance of the group $-\text{CH}_2\text{OH}$, and then a primary curing reaction of UF resin takes place. The curing reaction order is 1.5, the active energy is 80 KJ/mol with 1.7% NH_4Cl (based dry resin) according to Kissinger's method by DSC.