

研究与开发

三聚氰胺-尿素-甲醛树脂固化 初期胶层粘度变化的热机械分析研究

殷 苏 州

摘要 用热机械分析 (TMA) 方法研究了三聚氰胺-尿素-甲醛树脂固化初期胶层粘度的变化。将少量胶粘剂涂于两个直径为 10 mm 的木片表面,使涂胶面相对组成为一个胶层粘度测量模型,胶层厚度 0.15~0.25 mm。测量时,将模型加热使温度随时间线性升高 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$),同时在模型上施以恒定的压力。根据胶层厚度的变化,可以计算出胶层的粘度。试验结果表明,在常温下陈化,由于水分和小分子树脂渗入木材内部以及水分的蒸发,胶层粘度急剧升高,30 min 后达到 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。在加热过程中,胶层粘度随温度和时间变化可用二重指数方程描述。随着温度的升高,胶层粘度先降低达到一个最小值,此后由于固化反应速度加快,粘度急剧增加并迅速达到 ∞ 。固化剂用量对胶层的流变性能有重要影响,加入 0.5、1.5 和 3% 的氯化铵,胶层粘度由下降变为上升的转折点温度分别为 87°C 、 76°C 和 71°C 。加入 20% 的填料 (淀粉),可以增加胶层的初始粘度,提高粘度转折点温度。

关键词 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂; 胶层; 粘度; 热机械分析

Viscosity Measurement of Melamine-urea-formaldehyde Glue-line during Early Stage of Cure by Thermo-mechanical Analysis

Yin Suzhou

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract Viscosity change of melamine-urea-formaldehyde glue line was investigated with a thermo-mechanical analyzer (TMA) used as a parallel plates rheometer. A small quantity of adhesive was placed between two wood disks of 10 mm in diameter and the initial glue line thickness was about 0.15 to 0.25 mm. During measuring process, the testing model was heated so that its temperature increased linearly with time at a rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. In the meantime a constant force of 0.5 N was applied on the top of model to compress the glue line and some of the adhesive was squeezed out between the wood disks. The experimental results showed that the initial glue line viscosity (30 min at room temperature) was more than $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, much higher than that of a liquid resin. The viscosity change of a glue line with temperature and time could be described qualitatively by a dual equation. With the increase of temperature, the glue line viscosity decreased until a minimum viscosity was reached, after which rapid viscosity increase occurred due to the advancement of cure reaction. From the viscosity temperature curves, two important temperatures related to the hot pressing process of wood composites were obtained, i.e. viscosity inflection temperature T_c , corresponding to the minimum viscosity, and gel temperature T_{gd} . The quantity of hardener played an important role in the glue line viscosity change. With 0.5, 1.5 and 3% NH_4Cl , T_c were respectively 87°C , 76°C and 71°C . Addition of a filler (starch) could modify rheological behavior of the glue line, which was demonstrated by an increase of the initial glue line viscosity and an augmentation of the viscosity inflection temperature T_c . This research indicated that TMA was suitable for modeling hot pressing process and measuring in situ the glue line viscosity change during early stage of cure.

Keywords Melamine-urea-formaldehyde resin; Glue line; Viscosity; TMA

木材胶合过程中,胶层会发生各种物理、化学变化,如胶粘剂的流展、渗透、润湿和固化等,最终的胶合强度取决于木材—胶粘剂的界面胶合强度和胶层的内聚强度。对于常用的胶粘剂如氨基树脂和酚醛树脂,内聚强度由树脂的固化程度决定,其形成过程即为胶粘剂的缩聚反应过程;而界面胶合强度主要由分子间力形成,胶粘剂在木材表面的流展、渗透、润湿对界面胶合强度的大小起着决定性作用^[1, 2]。凝胶前胶粘剂的各种物理、化学变化都受粘度的影响或者可以通过粘度的变化表现出来。因此了解胶层的流变性能对于制定合理的胶合工艺,提高胶合强度,尤其是界面胶合强度具有重要的理论指导意义。但是,使用传统的仪器和方法无法直接测量胶层粘度,只能进行直觉地推测^[3]。本研究中,作者尝试利用热机械分析(TMA)方法,根据平板式流变仪的原理^[4, 5],对人造板热压过程中胶层的粘度变化进行模拟研究。

1 胶层粘度测量模型的构成及原理

1.1 模型构成

胶层粘度测量模型由两片圆形木片(直径 10 mm,厚度 2 mm)和一层胶粘剂组成,胶层厚度约 0.150~0.250 mm。该模型(图 1)与胶合板中两层单板之间以及刨花板中两片刨花(有胶粘剂处)之间的胶合情况相似,差别仅在于尺寸的大小不同。

测量模型放置于热机械分析加热装置内的支撑台上,其上为一线性位移传感器(LVDT),可施加一定的载荷并测量由载荷引起的胶层厚度变化。加热装置可使模型温度随时间线性升高或降低,升温速度可人为控制,一般为 1~20℃/min。支撑台和线性位移传感器均为石英制成,其本身的热膨胀可忽略不计。

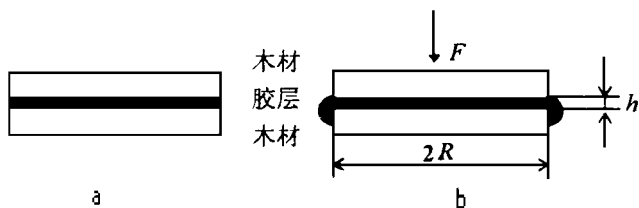


图 1 胶层粘度测量模型

Fig. 1 Model for measurement of glue line viscosity

1.2 胶层粘度测量原理

用热机械分析仪测量胶层粘度时,测量模型与平板式流变仪的构造原理完全相同(图 1b),两片木片相当于流变仪的测量板,胶层为被测物质。测量时在模型上施加压力 F ,同时加热使模型温度随时间线性升高。

在压力的作用下,胶粘剂沿木片径向流动,一部分胶粘剂被挤出,胶层的流动可用 Navier-Stokes 方程描述^[4, 5]。根据模型的具体情况,即①胶层的流动只受所加载荷 F 的影响,重力和惯性力忽略不计;②胶粘剂与木材表面接触紧密,木材表面处无相对滑动;③测量过程中胶层直径不变,在压力作用下部分胶粘剂被挤出,但两木片之间始终充满胶粘剂,胶层厚度远远小于其平面尺寸($R > 10h$)。对 Navier-Stokes 方程进行简化,确定边界条件后求解^[4, 5]得:

$$Z = -\frac{2F}{3R^4} \frac{h^3}{dh/dt}$$

式中: Z —胶层粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$);

F —测量时所加载荷 (N);

R —木片半径 (mm);

h —胶层厚度 (mm);

dh/dt —胶层厚度变化速率 (mm/s)。

2 试验仪器、材料与方法

2.1 试验仪器

TMA40 (瑞士 METELLER 公司制造)

2.2 试验材料

2.2.1 木材 海岸松 (*Pinus maritima*) 薄板,厚度约 2.5 mm,通过砂光将薄板厚度控制在约 2 mm,然后用钻孔锯挖取直径为 10 mm 的圆形木片,在 103℃ 的烘箱中干燥至含水率 2%~3% 后放入干燥器中待用。

2.2.2 胶粘剂 所用三聚氰胺-尿素-甲醛树脂胶粘剂(加入 5% 的酚醛树脂为增强剂,缩写符号 PMUF)由 ELF ATOCHEM 公司提供,主要用于胶合板和定向刨花板的制造。主要技术指标为:

$F/NH = 0.64$; 粘度 550 mPa·s; pH 9.1

固化剂为氯化铵,加入量为 0.5、1.5 和 3% (以树脂绝干重量计)。

2.3 试验方法

2.3.1 胶粘剂的涂布 用一根细玻璃棒或金属丝将配制好的胶粘剂均匀涂布于两木片表面,陈化 30 min 后组合成胶层粘度测量模型。

2.3.2 胶层粘度的测量条件 测量过程中,温度自室温 (25℃) 起呈线性升高 ($T = T_0 + ht$, 式中 t 为加热时间),测量条件如下:

初始温度 T_0 (25℃); 最高温度 T_f (150℃);

升温速度 h (10℃/min); 载荷 F (0.5 N)

3 试验结果与分析

3.1 胶层粘度变化的一般规律及其定性描述

胶粘剂涂于木材表面并陈化一段时间后,由于水分和胶粘剂中小分子树脂向木材内部渗透以及水分的蒸发,导致胶层粘度急剧升高而暂时失去流动性。根据 TMA 测量结果,放置 30 min 后,PMUF 胶层的粘度约为 $10^4 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,而液态胶粘剂粘度仅为 $550 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,这一结果表明,PMUF 胶的粘度变化与一般的高分子浓溶液相似,即浓度提高(水分减少),平均分子量增加,粘度按指数规律升高^[6]。由于粘度增加,胶粘剂在木材表面的自发流展、润湿和渗透将逐渐停止,但在常温下其缩聚反应缓慢,短时间内胶层不会产生凝胶现象,通过加热和或加压可以使胶层恢复流动。

图 2 和图 3 是 PMUF 胶层粘度随温度(或时间)变化的曲线。为了更清楚地反映粘度的变化趋势,图中粘度采用了对数坐标并将 1.5% 和 3% NH_4Cl 两条曲线相对于 0.5% NH_4Cl 曲线分别向上移动 1 和 2 个对数单位,即图中所示粘度分别为实际数乘以 10 和 100。根据图 2 和图 3,粘度变化可分为两个区域:低温区域($T < T_c$)中粘度随温度升高而下降;高温区域($T > T_c$)中粘度随温度升高而急剧上升,最后达到 ∞ 。标志着粘度由下降转为上升的温度 T_c 称为转折点温度。

对于 PMUF 热固性树脂胶,温度的升高会加快缩聚反应的速度,改变树脂的平均分子量及其分布,所以温度对粘度会产生两个相反影响。在低温区域内($T < T_c$),缩聚反应非常缓慢,胶粘剂的分子结构变化不大。随着温度(自室温至 T_c)的升高,分子运动速度加快,内摩擦力减小,粘度随温度的升高按指数规律而下降,这与熔融的热塑性高分子化合物相似。如果忽略缩聚反应的影响,胶层粘度可表示为^[7]。

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta E_z / RT) \cdots \cdots (1)$$

另一方面,在高温区域($T > T_c$),缩聚反应加快,胶层中树脂分子量迅速增大,分子运动阻力增加,粘度急剧上升。对于 PMUF 胶粘剂,在缩聚反应为主要影响因素或不能忽略时,胶层任一时刻 t 的粘度可用二重指数方程^[8]表示:

$$\eta = \eta_0 \exp[(\Delta E_z / RT) + tk \exp(-\Delta E_k / RT) \cdots \cdots (2)$$

方程 (1) 和 (2) 中:

η —胶层任一时刻 t 的粘度; T —绝对温度 (K);

E_z —流动活化能; E_k —反应活化能;

k, η_0 —常数; R —气体常数

该方程可以用于定性描述 PMUF 胶粘剂及其它类似的热固性胶粘剂(如 UF、PF)固化初期的粘度变化。由于方程中包含几个未知常数,如 k, η_0, E_z, E_k , 所以从理论上定量描述胶层粘度的变化尚有一定困难,

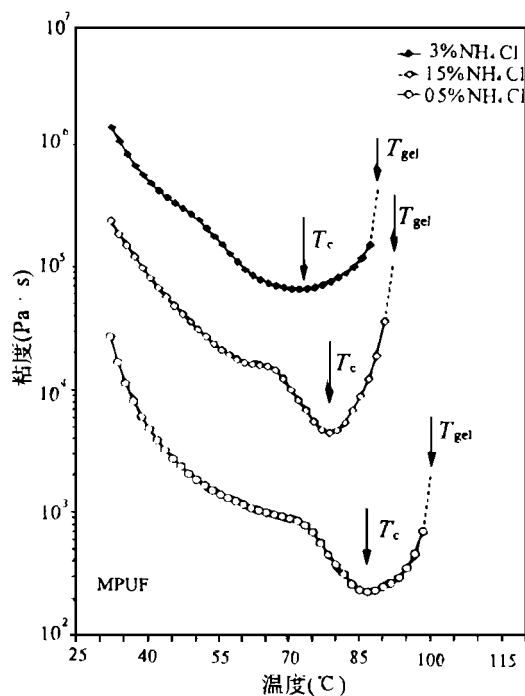


图 2 PMUF 树脂固化初期胶层粘度与温度(或时间)的关系

Fig. 2 Relation between viscosity and temperature of PMUF glue line during early stage of cure

只能用试验方法测量。

对于确定人造板热压曲线有指导意义的是胶层的凝胶点温度 T_{gel} (或时间 t_{gel})和粘度转折点温度 T_c (或时间 t_c),这两个温度(或时间)都可用 TMA 方法测得。凝胶表明胶粘剂完全失去了流动性,此后再增加压力也不能缩短胶粘剂分子与木材分子间的距离,因而木材-胶粘剂界面的胶合强度亦不会再增加,凝胶后的缩聚反应只能增加胶层本身的内聚强度^[2]。所以,在热压过程中,必须在胶层凝胶之前将板坯压缩至要求的厚度。转折点温度意味着,在此温度之上胶层粘度急剧升高,在极短时间($< 1 \text{ min}$)内即可达到 ∞ 。因此,如果温度达到 T_c (或时间达到 t_c),胶层的流动实际上已受到了很大限制,此后的渗透、润湿等对界面胶合强度的贡献已不再重要。所以可以把 T_c (或 t_c)看做实际上的胶层凝胶温度。根据试验结果,理论上的、与凝胶温度 T_{gel} 相对应的粘度为 ∞ ,实际操作中难以确定;转折点温度 T_c 为粘度曲线上的极小值点,可以较为精确地测得。下面的讨论将围绕转折点温度展开。

3.2 固化剂用量对粘度转折点温度的影响

从图 2 中的三条曲线可以看出固化剂用量对胶层流变性能的影响。加入 0.5%、1.5% 和 3% 的 NH_4Cl 后,MPUF 胶层的粘度转折点温度分别为 87°C 、 76°C 和 71°C ,即固化剂用量越大,粘度转折点温度越低,开始缩聚反应的温度越低,反应的活化能也越低。

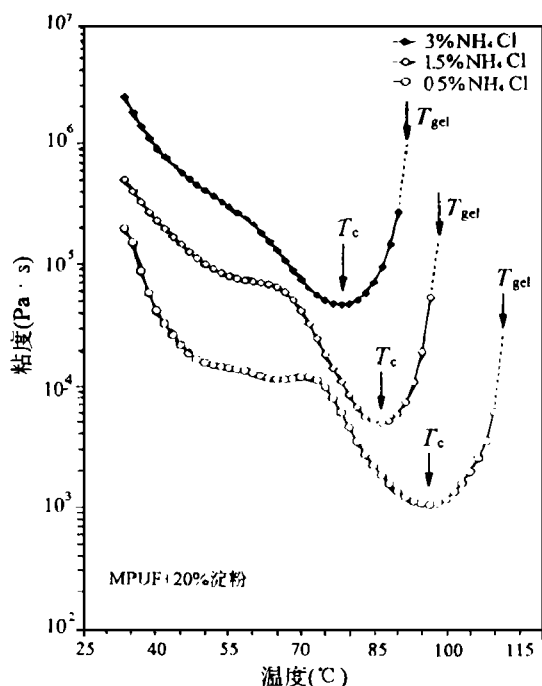


图3 加入20%淀粉后PMUF树脂固化初期胶层粘度与温度(或时间)的关系

Fig. 3 Relation between viscosity and temperature of PMUF glue line incorporated 20% starch during early stage of cure

观察低温区域内粘度的变化,还可发现粘度的下降并不完全符合方程(2)的描述,胶层粘度的变化曲线上出现一“平台”,即粘度不随温度的升高而下降或下降速度减缓。“平台”的出现意味着在胶层的固化过程中,除了缩聚反应外,还伴随有一些物理变化,如胶层固化时体积的膨胀、水分(包括缩聚水)的蒸发和小分子的进一步渗透等。此外,胶层结构的不均匀也是产生“平台”现象的原因,即靠近木材表面处胶层粘度大而靠近中心处粘度小,在压力作用下中心处的胶粘剂容易被挤出,而粘度大的部分则仍保留在胶层内。这些物理变化反映了木材对胶层粘度的影响,表明胶层粘度变化与“惰性”容器(如玻璃试管、铝质样品盒)中胶粘剂粘度的变化有差异。

3.3 填料对粘度变化及转折点温度的影响

图3是加入20%土豆淀粉后PMUF胶层的粘度变化曲线。比较图3和图2可以看出,加入20%淀粉后胶层初始粘度比不加淀粉时高出近一个数量级,相应的转折点温度高出约10℃。固化剂用量为0.5、1.5和3%时,MPUF胶层的粘度转折点温度分为96、85和80℃(不加淀粉时分别为87、76和71℃)。图3所示结果表明,淀粉提高了胶层初始粘度,在一定程度上会阻碍胶粘剂在木材表面的流展、渗透和润湿。但同时淀粉的加

入也使胶层的凝胶时间延长,胶粘剂在木材表面的流展、渗透和润湿可以在较长时间内进行。因此,如果适当延长加热和加压时间,完全可以避免淀粉对胶合强度的不利影响。导致粘度转折点温度提高的主要原因是淀粉减少了胶粘剂中小分子树脂向木材内渗透,因此胶层中的树脂平均分子量比不加淀粉时小,达到凝胶所需时间延长。反映到胶层粘度变化上,即凝胶温度 T_{gel} 和转折点温度 T_c 升高(或时间延长)。

4 结论

本研究的结果表明,热机械分析方法可以模拟人造板的热压过程,测量固化初期胶层粘度的变化。对于PMUF胶粘剂,根据本研究结果可以得出以下结论:

(1)胶粘剂涂布于木材表面后,胶层粘度在室温下30 min内可升高至 10^4 Pa·s以上。

(2)加热初期,胶层的粘度随温度的升高而降低并达到一个最小值。随着温度的进一步升高,缩聚反应加快,胶层内胶粘剂的平均分子量迅速增加,胶层粘度急剧升高直至凝胶使胶层失去流动性。胶层粘度与温度(或时间)的关系可用一二重指数方程定性描述。

(3)粘度由下降变为上升的转折点温度是制定合理的热压工艺的依据。转折点温度与固化剂用量有密切关系,固化剂用量越大,转折点温度越低。填料(淀粉)的加入可提高胶层的初始粘度和粘度变化的转折点温度。

5 参考文献

- Marra A A. Technology of Wood Bonding. Van Nostrand Reinhold, 1992, 39~ 43
- Delouis N J. Theory of Adhesion-Mechanism of Bond Failure and Mechanism of Bond Improvement, Part II. Adhesives Age, 1969, (1): 25~ 29
- Rice J T. The Bonding Process, in Adhesive Bonding of Wood and Other Structural Materials. Edited by Blomquist et al., The Pennsylvania State University, 1983, 195~ 229
- Oka S. The Principles of Rheometry, in Rheology, Vol. 3. Edited by Erich F R., Academic Press, 1960, 73~ 76
- Leider P J & Bird R B. Squeezing Flow between Parallel Disks. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1974, 13(4): 336~ 341
- Van Krevelen E W. Properties of Polymers. Elsevier, 1976, 375~ 391
- 何曼君等编. 高分子物理. 复旦大学出版社, 1990, 261~ 262
- Bloechel D P. Use of the Parallel Plate Plastometer to Characterize Glass-reinforced Resin, II. Experimental Results for B-stage Epoxy Materials. Journal of Elastomers and Plastics, 1978, 10 377~ 385