

利用 C-13 NMR 探讨影响 MF 树脂 贮存稳定性的因素

吴书泓 罗朝辉 孙振鸢

摘要 本文利用 C-13 NMR 分析方法, 探讨不同分子结构对 MF 树脂贮存稳定性的影响, 以及己内酰胺提高 MF 树脂贮存稳定性的原因。

关键词 三聚氰胺-甲醛树脂; 贮存稳定性; C-13 NMR

Study on Storage Stability of MF Resin by C-13 NMR

Wu Shuhong Luo Zhaohui Sun Zhenyuan

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract 3 kinds of melamine formaldehyde (MF) resin synthesized in laboratory and separated naturally in both aqueous and precipitate phases during storage were analyzed by C-13 NMR, aiming at understanding effect of different structural groups of MF resin and caprolactam on storage stability. Results showed that storage life of the MF resins could be changed with substitute degree of amine group of melamine. The MF resins with structure such as $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{OH}$ and $\text{NH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{NH}$ would be more stable in aqueous phase than $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$. The dissolubility of the MF resins with structure such as $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$ in aqueous phase was improved due to additional caprolactam. But it is not sure that cocondensation of caprolactam with the MF resins was occurred during synthesizing.

Keywords Melamine formaldehyde resin; Storage stability; C-13 NMR

1 前言

三聚氰胺-甲醛树脂(MF)已被广泛地应用于人造板制造及其二次加工。与普遍使用的脲醛树脂(UF)相比,具有良好的耐久性能,但是 MF 树脂水溶液的贮存稳定性较 UF 略差,这对 MF 树脂的应用带来较大影响。因此,有必要探讨影响 MF 树脂贮存稳定性的因素。

由于 MF 树脂能够溶解于 $\text{DMSO}-d_6$ 中,为利用 C-13 NMR 带来很大的方便。几十年来,人们用 C-13 NMR 对 MF 树脂进行了多方面的研究工作,积累了大量的分析数据,从而能够方便地进行液体 MF 树脂中不同基团的鉴定^[1~5]。本试验中合成了三种 MF 树脂,采用 C-13 NMR 分析方法,测定贮存过程中形成的两相部分的 MF 树脂分子结构基团,以期探明影响 MF 树脂贮存稳定性的原因。

2 试验部分

2.1 树脂的制备

树脂 A 将 50 克甲醛溶液(37%)注入反应器中,用浓度为 20%的 NaOH 调 pH 至碱性,加入 40 克三聚氰胺和 2.8 克二甲基甲酰胺,搅匀。将反应物升温到 90 °C 反应,当水混合度为 200%时,冷却,停止反应。

树脂 B 合成中加入适量的己内酰胺代替加入二甲基甲酰胺,其它同树脂 A。

树脂 C 合成中既加入适量的己内酰胺亦加入 2.8 克二甲基甲酰胺,其它同树脂 A。

2.2 分析样品的制备

树脂 A 和树脂 C 经过数天室温放置后分层,将水相和沉淀相分离。吸出水相,下层沉淀用蒸馏水冲洗干净,除去水溶性树脂部分,即得到水相和沉淀相的三聚氰胺树脂。然后,用两倍的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶解样品,以备分析用。

2.3 C-13 NMR 分析条件

收稿日期: 1998-03-09
本文作者分别为: 中国林科院木材工业研究所副研究员、助理研究员、研究员, 北京 100091

仪器	Varian Gemine 300 C-13 NMR
频率	75 MHz
采样时间	0.6 s
脉冲间隔	0.4 s
脉冲宽度	9 μ s
累积次数	1 500
溶剂	DMSO-d ₆

3 结果与讨论

3.1 人们知道 DMF 分子的 C-13 化学位移分别为 31.37、37.01 和 167.8 ppm。由图 1、图 2 和表 1 可知,在沉淀相中没有发现它们,它们只存在于水相中。

68.4 和 69.7 ppm 峰分别代表着 NH—CH₂OCH₂OH 和 NH—CH₂OCH₂—NH 中亚甲基的 C-13 化学位移。在水相的 C-13 NMR(图 1)中它们十分明显,在沉淀相的 C-13 NMR(图 2)中却极不明显。166.4 ~ 166.9 ppm 代表着取代氨基三聚氰胺的 C-13 化学位移。可以看出沉淀相中的 166.4 ppm 峰明显高于未取代三聚氰胺的 167.4 ppm 峰,而在水相中两峰大小相差并不明显。以上结果说明具有 NH—CH₂OCH₂OH 和 NH—CH₂OCH₂—NH 基团的三聚氰胺树脂在水中的溶解性较好。三聚氰胺树脂中的一NH₂ 被取代的越多,贮存稳定性越差。

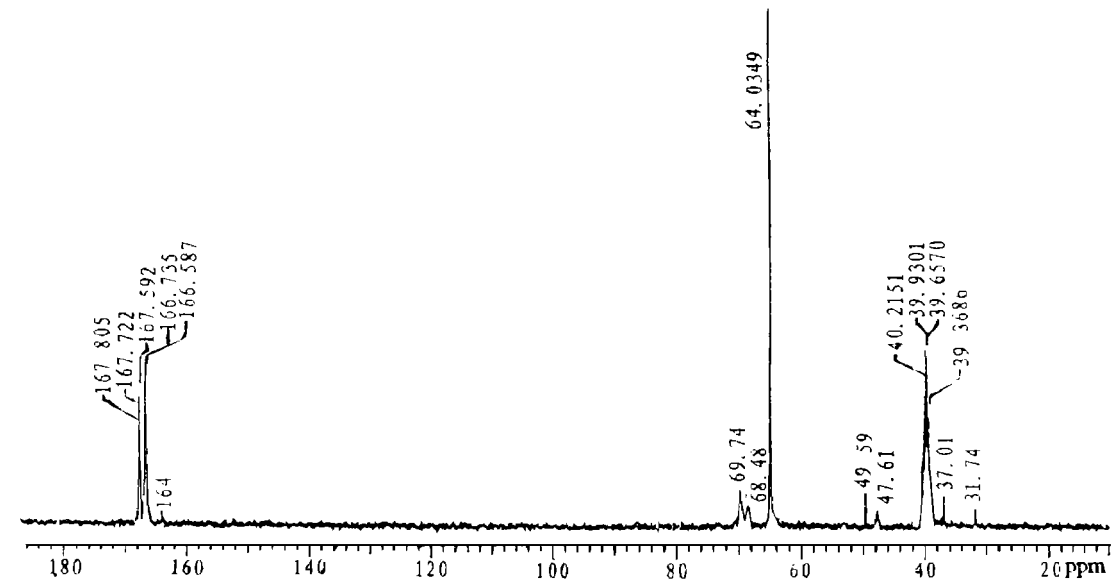


图 1 树脂 A 水相部分的 C-13 NMR 谱图
Fig. 1 C-13 NMR spectra of resin A in aqueous phase

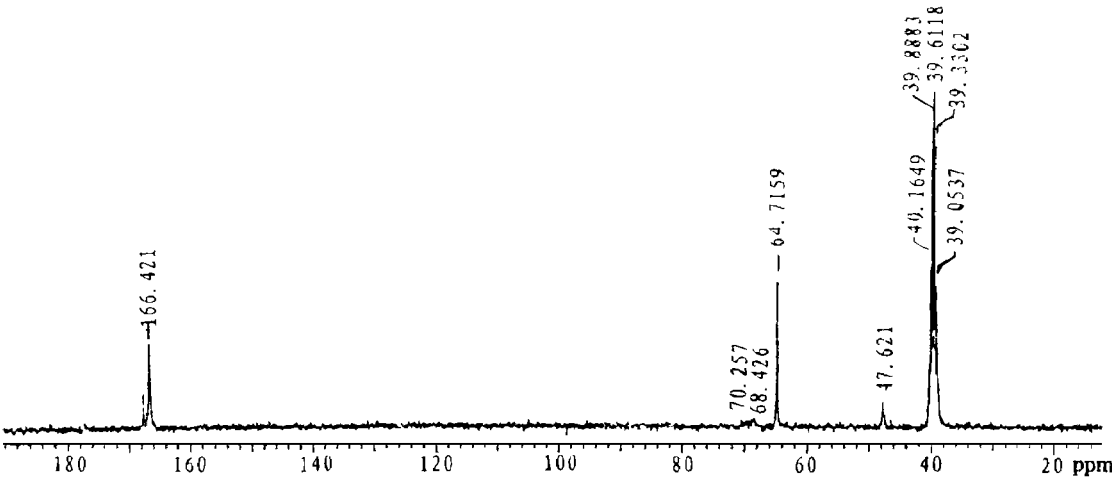


图 2 树脂 A 沉淀相部分的 C-13 NMR 谱图
Fig. 2 C-13 NMR spectra of resin A in precipitate phase

表 1 树脂 A 的 C-13 NMR 谱峰归属

Tab. 1 Assignment of C-13 NMR chemical shift of resin A

化学结构	化学位移(ppm)	
	水相	沉淀相
DMF 中的-CH ₂	31. 37, 37. 01	
DMSO- d ₆	39. 37 ~ 40. 21	39. 05 ~ 40. 16
-NH-CH ₂ -NH	47. 61	47. 62
CH ₃ OH	49. 59	
-NH-CH ₂ OH	64. 89	64. 71
-NH-CH ₂ OCH ₂ OH	68. 48	68. 42
-NH-CH ₂ OCH ₂ -NH	69. 74	70. 25
DMF 中的-C=O	167. 9	
三嗪环中的-N=C-N-	164, 166. 58 ~ 167. 8	166. 42, 167. 45

3. 2 树脂 B 样品在未形成两相时进行的分析表明, 在树脂 B 中己内酰胺的峰全部存在(图 3 和表 2)。30. 08、37. 45 和 180. 5 ppm 分别为己内酰胺开环后的亚甲基和羧基 C-13 化学位移^[6~8]。说明己内酰胺开环与未开环部分均溶解于三聚氰胺树脂中。而 48. 76 ppm 的峰有可能是己内酰胺开环后与羟甲基化三聚氰胺树脂反应生成-N-CH₂-N-, 也可能是一COO-CH₂-N-基团的亚甲基的吸收峰, 不能最终确定。

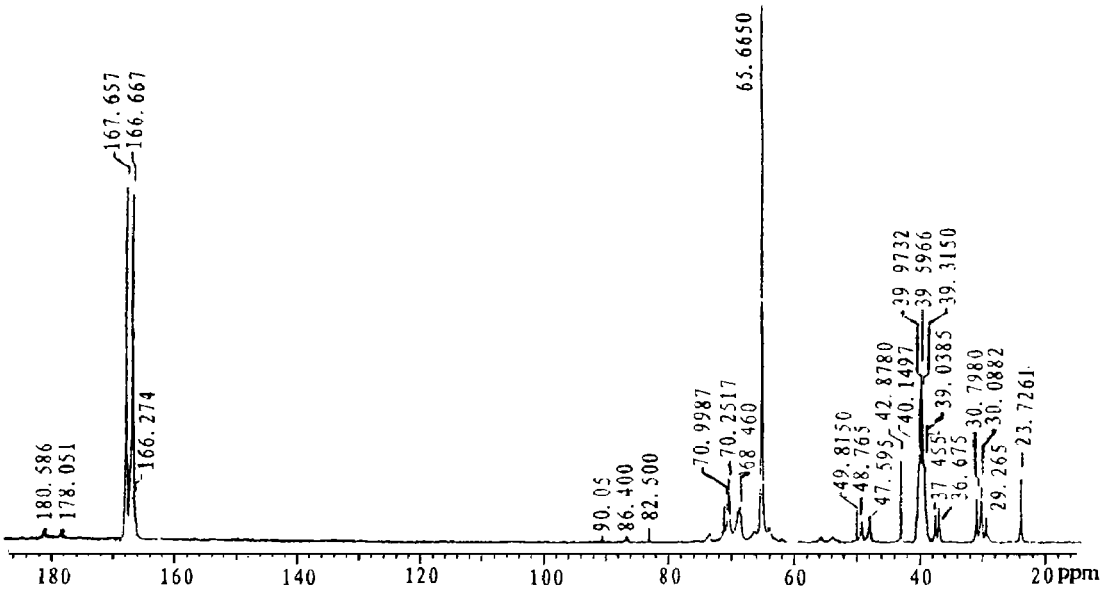


图 3 树脂 B 的 C-13 NMR 谱图
Fig. 3 C-13 NMR spectra of resin B

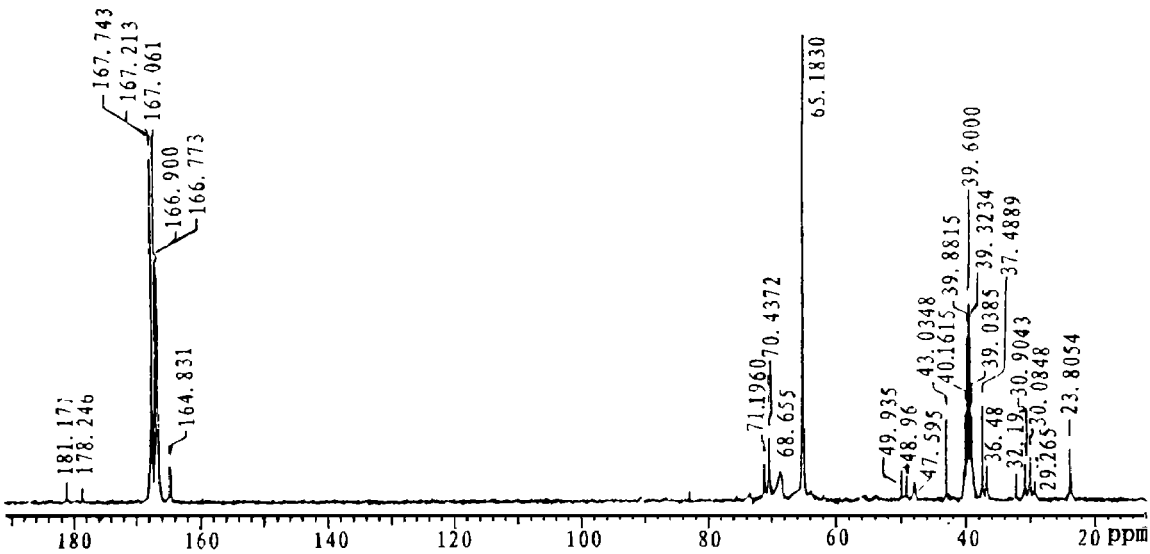


图 4 树脂 C 水相的 C-13 NMR 谱图
Fig. 4 C-13 NMR spectra of resin C in aqueous phase

表 2 树脂 B 的 C-13 NMR 谱峰归属

Tab. 2 Assignment of C-13 NMR chemical shift of resin B

化学结构	化学位移(ppm)
CAPR—C (2)	23. 72
开环 CAPR—C (2)	29. 26
CAPR—C (4)	30. 08
CAPR—C (3)	30. 79
CAPR—C (1)	36. 67
开环 CAPR—C (5)	37. 45
DMSO-d ₆	39. 03~ 40. 14
CAPR—C (5)	42. 87
—NH—CH ₂ —NH	47. 59
—CH ₂ —?	48. 76
CH ₃ OH	49. 81
—N(CH ₂ —)—CH ₂ —NH—	53. 8
—NCH ₂ OCH ₃	55. 9
—NH—CH ₂ OH	65. 01
—NH—CH ₂ OCH ₂ OH	68. 46
—N—(CH ₂ OH) ₂	
—NH—CH ₂ OCH ₂ —NH—	70. 25
—N(CH ₂ —)—CH ₂ OH	70. 99
—NCH ₂ OCH ₃	73. 5
HOCH ₂ OH	82. 50
—CH ₂ OCH ₂ OH	86. 4
三嗪环中的—N=C—N—	166. 27~ 167. 65
CAPR—C=O	178. 05
开环 CAPR—C=O	180. 58

3. 3 树脂 C 的沉淀相中既无己内酰胺和 DMF, 亦无 47. 59、48. 96 ppm 峰的存在 (见图 5 和表 3), 它们均存在于水相 (见图 4 和表 3)。说明己内酰胺的加入

提高了 MF 树脂中—N—CH₂—N—的溶解性。但是, 究竟是己内酰胺或开环后的己内酰胺提高了 MF 树脂的溶解性, 还是己内酰胺与三聚氰胺树脂共缩合的原因所致, 有待探讨。

表 3 树脂 C 的 C-13 NMR 谱峰归属

Tab. 3 Assignment of C-13 NMR chemical shift of resin C

化学结构	化学位移(ppm)	
	水相	沉淀相
CAPR—C (2)	23. 8	
开环 CAPR—C (2)	29. 26	
CAPR—C (4)	30. 08	
CAPR—C (3)	30. 90	
DMF 中的—CH ₃	32. 19, 37. 48	
CAPR—C (1)	36. 48	
开环 CAPR—C (5)	37. 48	
DMSO-d ₆	39. 03~ 40. 16	38. 77~ 40. 44
CAPR—C (5)	43. 03	
—NH—CH ₂ —NH	47. 59	
—CH ₂ —?	48. 96	
CH ₃ OH	49. 93	
—NH—CH ₂ OH	65. 18	64. 58
—NH—CH ₂ OCH ₂ OH	68. 65	68. 31~ 68. 85
—N—(CH ₂ OH) ₂		
—NH—CH ₂ OCH ₂ —NH—	70. 43	70. 25
—N(CH ₂ —)—CH ₂ OH	71. 19	
—NCH ₂ OCH ₃	73. 5	
HOCH ₂ OH	82. 5	
DMF 中的—C=O	168	
三嗪环中的—N=C—N—	164. 8, 166. 4~ 167. 7	166. 2~ 167. 7

3. 4 树脂 A 和树脂 B 制备后在室温下放置, 有沉淀相出现的时间分别为 14 天和 21 天。说明加入己内酰胺的 MF 树脂其贮存稳定性确有提高。

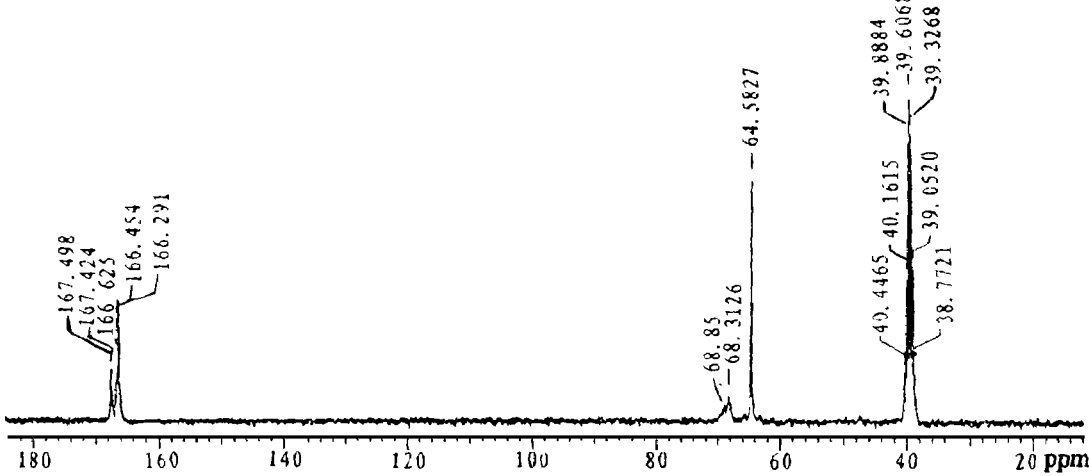


图 5 树脂 C 沉淀相的 C-13 NMR 谱图
Fig. 5 C-13 NMR spectra of resin C in precipitate phase

4 结论

采用 C-13 NMR 方法可对 MF 树脂的贮存稳定性进行研究。而己内酰胺的加入是因其本身还是与

MF 树脂共缩合而提高了三聚氰胺树脂在水相中的溶解性能, 有待深入研究。

(下转第 14 页)

3 竹木复合车厢板的试制

应南京林业大学竹材工程研究中心要求,按中试规模用100 L反应釜制备两批快速固化 PF 树脂胶共200 kg(即 PF₂、PF₃),用50 L反应釜制备25 kg 固化剂。这两批快速固化 PF 胶的理化指标和凝胶时间均符合“九五”攻关合同规定的指标。

用中试制得的快速固化 PF 胶,在广德宁广竹胶板厂进行生产性制板试验,试制5 m³ 竹木复合车厢板(厚50 mm),热压温度115℃~125℃,热压时间40 min(相当于原 PF 胶的80%),胶合质量良好。

4 结论

4.1 用复合催化剂和改进的聚合工艺制得的快速固化 PF 胶,游离酚和游离醛均低,固化速度比用 NaOH 为催化剂的普通 PF 胶快,可在120℃~130℃、热压时间1 min/mm 制得合格的室外级胶合板。

4.2 添加5%~10%固化剂对快速固化 PF 胶和普

通 PF 胶都有显著的促进固化作用,可在100℃~120℃、热压时间1 min/mm 或在120℃~130℃、热压时间0.6~0.7 min/mm 制得合格的室外级胶合板。

5 参考文献

- 1 王凯,林凤鸣.面向21世纪,建立有中国特色的可持续发展的人造板工业体系.中国林学会木材工业分会论文集(10),1995,1~8
- 2 Fraser D A. Preparation of High-ortho 'Novolak Resin I. Metal Ion Catalysis and Orientation Effect. J. Appl. Chem., 1957, (7): 626
- 3 Pizzi A. Phenolic and Tannin-based Adhesive Resins by Reactions of Coordinated Metal Ligands. I Phenolic Chelates. J. Appl. Polym. Sci., 1979, (24): 1247~1257
- 4 Pizzi A. Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives under Very Alkaline Conditions. Holzforschung, 1994, (48): 35~40
- 5 Yazaki Y. Fast-Curing Phenol-Formaldehyde (PF) Resins. Holzforschung 1994, (48): 41~48
- 6 赵临五,火欣等.酚醛树脂快速固化的两种方法.中国林学会木材工业分会论文集(12),1996,34~36

(上接第11页)

5 参考文献

- 1 Abysius J J de Breet. C-13 NMR Analysis of Formaldehyde Resins Die Angewandte Macromolekulare Chemie 1997, 62, 7~13
- 2 John R Ebdon. Characterisation of Separated Melamine Formaldehyde Adducts (Methylolmelamines) and Adduct Mixtures by h. p. l. c. and by n. m. r. and u. v. Spectroscopy. British Polymer Journal, 1987, 19, 197~203
- 3 John R Ebdon. Characterisation of Some Melamine Formaldehyde Condensates and Some Cured Resins by ¹H, ¹³C and ¹⁵N n. m. r. Spectroscopy. British Polymer Journal, 1988, 19, 327~334
- 4 Bunichro Tomita and Chun-Yun Hse. Analyses of Cocondensation of Melamine and Urea through Formaldehyde with Carbon 13 Nuclear

Magnetic Resonance Spectroscopy. Mokuzai Gakkaishi. 1995, 41(5): 490~497

- 5 Panangama L A and A Pizzi. A C-13 NMR Analysis Method for MUF and MF Resin Strength and Formaldehyde Emission. Journal of Applied Science, 1996, 59, 2055~2068
- 6 Marchal J P. Dynamics of 2-Pyrrolidone, ϵ -Valerolactam and ϵ -Caprolactam: Nuclear Magnetic Relaxation of Carbon-13 and Nitrogen-15. Organic Magnetic Resonance, 1982, 19(1): 1~5
- 7 Dallas L Rabenstein and Thomas L Sayer. Carbon-13 Chemical Shift Parameters for Amines, Carboxylic Acids, and Amino Acids. Journal of Magnetic Resonance, 1976, 24, 27~39
- 8 Henry L Surprenant. Carbon-13 NMR Studies of Amino Acids: Chemical Shifts, Protonation Shifts, Microscopic Protonation Behavior. Journal of Magnetic Resonance, 1980, 40, 231~243

(上接第17页)

的制浆工艺条件下,可以制得符合复合材料所需纤维形态要求的木纤维。

5.2 原材料组分中添加合成纤维导致复合材料板材静曲强度明显下降,吸水率、吸水厚度膨胀率上升,但模压性显著改善。

5.3 为了克服上述缺陷,必须对聚丙烯纤维进行预处理,预处理有助于提高复合材料模压板材的力学性能和防水性能。预处理对板材的形状稳定性、滞燃性和模压性无显著影响。

5.4 三种胶粘剂中用 PF648 和 PF-V 制做的复合材

料板材均能达到 TL-VW 494 标准,但后者起模性能稍差;PF-L 制作的板材,各项技术指标虽然能达到一汽大众 TL-VW 494 标准,但二次高频热压胶合时出现电击穿。故选用 PF648 为宜。

5.5 木纤维/合成纤维混合的均匀性直接影响复合材料卷材的模压性及模压制品质量。

5.6 复合材料的热压工艺有异于普通人造板,热压工艺条件的控制至关重要。

6 参考文献

- 1 吴健身.聚丙烯纤维对木/塑纤维复合材料性能影响的初步研究.木材工业,1997,11(6):5