

文章编号:1671-6833(2011)03-0039-04

## PEG 改性蜜胺树脂热解特性及其动力学研究

宋怀俊,张汉力,徐 丽,刘国际

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

**摘 要:**用热重法分析了 PEG 改性蜜胺树脂的热解过程,其最大热解温度在 393.1 ℃ 左右,比未改性树脂降低了 18.4 ℃,PEG 的加入使蜜胺树脂柔韧性有所提高,但对其耐热性能有一定不良影响.利用无模式函数法计算出反应活化能、指前因子,并对 OFW 法、Friedman 法、Kissinger 法的计算结果进行对比分析,PEG 改性蜜胺树脂的热解动力学参数以 Friedman 法计算结果为参考,表观活化能  $E = 190.282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,指前因子  $\lg A = 14.6478$ .

**关键词:**蜜胺树脂;柔韧性;动力学;聚乙二醇;热解

**中图分类号:**TQ323.3 **文献标志码:**A

### 0 引言

蜜胺树脂(MF)是一种具有多官能度的三维立体网状结构聚合物,优异的耐高温性能与阻燃性能,使其广泛用于泡沫塑料<sup>[1]</sup>、合成纤维<sup>[2]</sup>、光电材料<sup>[3]</sup>、皮革复鞣剂、造纸湿增强剂、抗水剂、涂料交联剂、水泥减水剂、以及织物整理剂<sup>[4]</sup>等.但蜜胺树脂弹性差、固含量低、耐老化性差、贮存稳定性差等;因此为了克服其性能的不足,并扩大其应用领域,MF 的增韧改性研究成为热点.聚乙二醇<sup>[4]</sup>是一种直链二元醇,以其对蜜胺树脂进行改性,可使三嗪环由聚乙二醇柔性链连接,使分子内可变形能力大大提高,树脂的交联密度降低,柔韧性提高,脆性下降<sup>[5]</sup>,但是,对蜜胺树脂的耐热性产生一定影响.对改性后树脂的耐热性及热解动力进行研究,对于指导改性树脂的应用具有重要意义.笔者利用热重法研究了 PEG 改性蜜胺树脂的热解过程,采用 4 种不同的升温速率分别测试样品的热失重(TG)曲线.在“无模式函数法”<sup>[6-7]</sup>前提下,运用 Ozawa-Flynn-Wall 积分法(OFW)、Friedman 微分法和 Kissinger 法求取热解过程中动力学参数,为进一步优化蜜胺树脂性能提供参考.

### 1 实验部分

#### 1.1 材料与仪器

三聚氰胺,含量  $\geq 99\%$ ,中原大化公司;多聚

甲醛,含量  $\geq 96\%$ ;聚乙二醇(PEG-200),分析纯,天津光复精细化学研究所,三乙醇胺,分析纯,无锡市华东化学试剂有限公司.

DZF-6050 真空干燥箱,郑州南北设备仪器有限公司;NETZSCH-STA409PC/PG 型同步热分析仪,德国耐驰.

#### 1.2 PEG 改性蜜胺树脂的制备

在装有搅拌器、温度计、冷凝器的三口烧瓶内,加入聚乙二醇和适量水,升温搅拌加入三聚氰胺和固体甲醛,调节 pH 为 9.0~9.5,反应以体系呈透明时时计,升温暴沸,反应 10 min 后,体系温度维持在 90~95 ℃,再反应 30~70 min,检验反应液水容忍度,若达到要求,停止加热,降温至 50 ℃并用三乙醇胺调 pH 为 8.0~8.5,出料.

#### 1.3 热分析实验方法

PEG 改性蜜胺树脂样品在 160 ℃ 真空干燥处理 5 h,用球磨机研磨成细粉,每次选用 10~15 mg 样品用于热分析实验,采用四重扫描速率法.热分析实验条件:氮气气氛:30 mL/min;控制扫描升温速率:8,10,12,15 ℃/min;扫描温度:室温~700 ℃;应用 TG 曲线进行数据处理.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 热解过程

图 1 为 10 ℃/min 下未改性和改性树脂的 TG/DTG 曲线.

由图 1(a)可知未改性树脂的最大分解温度

收稿日期:2010-12-10;修订日期:2011-03-16

作者简介:宋怀俊(1960-),男,河南长葛人,郑州大学教授,主要从事绿色化工及高分子材料研究,E-mail: songhuaijunzhu.edu.cn.

在 411.5 °C, 由图 2 可知 PEG 改性树脂的最大分解温度在 393.1 °C, 图 2 的失重曲线相对于图 1 向前发生了偏移, 这说明 PEG 的加入虽然在一定程度上增加了体系分子链的柔韧性, 但是却对材料的耐热性能有一定的影响。

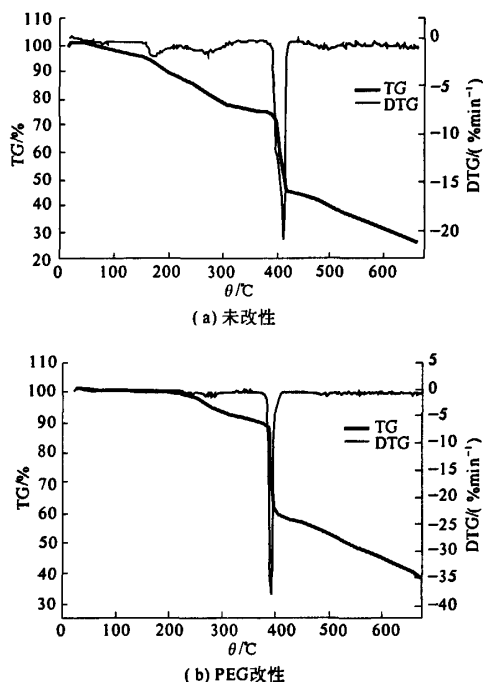


图 1 10 °C/min 下树脂的 TG/DTG 曲线

Fig.1 TG/DTG curves of resin at 10 °C/min

从图 1(b) 中可以看出, 样品的失重可大致分为室温 ~ 340.0 °C, 340.0 ~ 440.0 °C, 440.0 ~ 560.0 °C, 560.0 ~ 660.0 °C 四个区域。

第一区域, 室温 ~ 340.0, 共失重 17.0%, 这是树脂中少量水分、未完全反应的游离甲醛、以及低分子量物质受热挥发或分解所致。一般来说, 聚乙二醇在该温度区间也会发生少量分子内脱水。

第二区域, 340.0 ~ 440.0 °C, 共失重 35.0%, 从 DTG 曲线中可以看出最快失重点为 393.1 °C, 因为 DTG 曲线是 TG 曲线的微分曲线, 在 TG 最陡处即出现拐点处, 其微分曲线出现极值点 (393.1 °C 处)。在这个温度区间 PEG 改性树脂的大分子主链断裂、分解。

第三区域, 440.0 ~ 560.0 °C, 共失重 10.0%, 在这个温度区间内交联大分子中大量存在的醚键断裂, 释放出的参与反应的甲醛等小分子链段。

第四区域, 560.0 ~ 660.0 °C, 共失重 8.80%, 在该温度区间, 交联大分子主要发生炭化, 其他元

素燃烧放出大量的热。

## 2.2 热解动力学分析

选取 300 ~ 500 °C 失重曲线进行动力学分析, 不同升温速率下的失重曲线如图 3 所示。热分析选用相对转化率, 如 (1) 式所示。

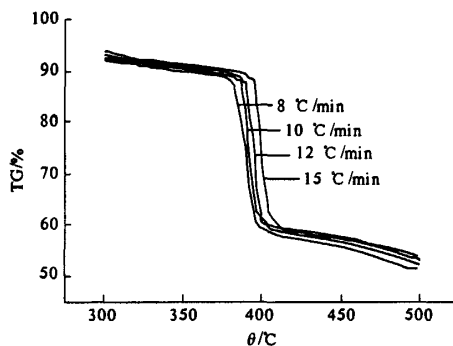


图 2 PEG 改性树脂不同速率下的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of PEG modified resin at different heating rates

$$\alpha = \frac{m_0 - m_\alpha}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为相对转化率;  $m_0$  为初始质量;  $m_\alpha$  为某一温度下残留质量;  $m_\infty$  为最终温度下残留质量。

### 2.2.1 OFW 法

$$\lg \beta = \lg \left[ \frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

$\alpha$  在 0.15 ~ 0.95 之间,  $\lg \beta$  与  $1/T$  的关系基本是一组平行线, PEG 改性蜜胺树脂的分解是等动力学过程。从直线的斜率求得活化能  $E$  的平均值 196.3178 kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\lg A = 15.2944$ ,  $A$  为指前因子, 单位为 s<sup>-1</sup>。数据见表 1。图 4 所示为 OFW 法求解 PEG 改性蜜胺树脂分解的  $\lg \beta$  与  $1000/T$  的关系图。

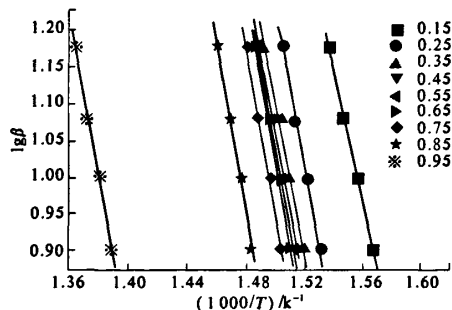


图 4 不同升温速率下  $\lg \beta$  与  $1000/T$  关系

Fig.4 Relationship between  $\lg \beta$  and  $1000/T$  at different heating rate

表 1 OFW 法和 Friedman 法求得的 PEG 改性树脂的活化能与 lgA

相对转化率 $\alpha$	OFW 法			Friedman 法		
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	$R^2$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	$R^2$
0.15	162.278 6	9.60	0.996 4	154.124 9	9.45	0.963 7
0.25	190.892 5	11.91	0.994 3	166.845 4	10.39	0.973 6
0.35	193.495 7	13.39	0.994 9	178.376 9	11.81	0.942 2
0.45	194.642 6	14.31	0.985 3	191.978 6	12.69	0.971 9
0.55	195.935 1	15.75	0.999 1	202.578 9	16.41	0.957 9
0.65	201.068 8	16.26	0.993 0	205.289 3	17.87	0.957 6
0.75	206.512 0	18.01	0.987 1	209.546 1	18.37	0.984 5
0.85	214.631 2	19.81	0.993 7	212.115 1	19.45	0.942 5
0.95	207.404 0	18.61	0.999 8	191.687 6	15.39	0.935 3
平均值	196.317 8	15.294 4	0.993 7	190.282 5	14.647 8	0.958 8

2.2.2 Friedman 法

$$\ln\left[\frac{\beta d\alpha}{dT}\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \tag{3}$$

$\alpha$  在 0.15 ~ 0.95 之间,  $\ln(\beta(d\alpha/dT))$  与  $1/T$  的关系基本是一组平行直线, PEG 改性蜜胺树脂的分解是等动力学过程. 从直线的斜率求得活化能  $E$  的平均值为  $190.282\ 5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lg A = 14.647\ 8$ ,  $A$  为指前因子, 单位为  $\text{s}^{-1}$ . 数据见表 1. 图 5 所示为 Friedman 法求解 PEG 改性蜜胺树脂分解的  $\ln(\beta(d\alpha/dT))$  与  $1\ 000/T$  的关系图.

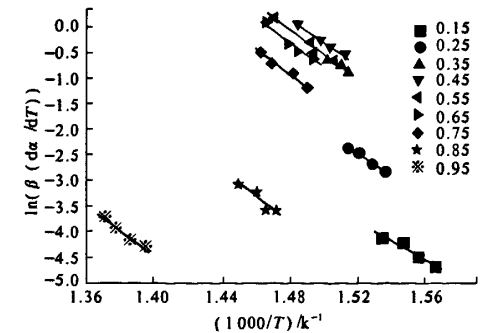


图 5 不同升温速率下  $\ln(\beta(d\alpha/dT))$  与  $1\ 000/T$  关系  
Fig. 5 Relationship between of  $\ln(\beta(d\alpha/dT))$  and  $1\ 000/T$  at different heating rates

2.2.3 Kissinger 法

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right] = \ln\left[\frac{RA}{E}\right] - \frac{E}{RT_{\max}} \tag{4}$$

采用 Kissinger 法计算求得活化能的平均值为  $172.831\ 4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lg A = 13.254\ 7$ , 线性回归方程为  $y = -20.788\ 4x + 20.577\ 9$ , 相关系数为 0.994 2. 图 6 所示为 Kissinger 法求解 PEG 改性树脂热解的  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  与  $1\ 000/T_{\max}$  的关系图.

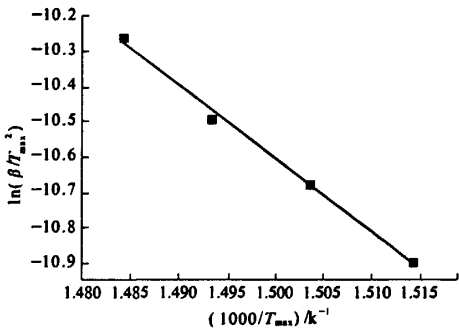


图 6 不同升温速率下  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  与  $1\ 000/T_{\max}$  关系  
Fig. 6 Relationship between of  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  and  $1\ 000/T_{\max}$  at different heating rate

2.2.4 动力学参数确定

在“无模式函数法”前提下, Kissinger 法的计算结果与 OFW 法和 Friedman 法的偏差较大, 而 OFW 法和 Friedman 法的计算结果比较接近, 如表 2 所示. 因为 Kissinger 法认为在峰顶温度处反应速率最大, 分析误差较大. OFW 法在推导时采用了两个假设: (1) 认为低温下的反应速率很小, 可忽略不计; (2) 对于不同加热速率的同一反应的所有实验而言, 初始温度是与加热速率无关; 使得此方法有时误差很大. Friedman 法最大的优点是 在推导方程时没有任何假设, 从而避免了由于假

表 2 无模式函数法求得 PEG 改性树脂热解动力学参数  
Tab. 2 Pyrolysis kinetic parameters of PEG modified resin obtained using free-mode function method

无模式函数法	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$
Ozawa-Flynn-Wall 法	196.317 8	15.294 4
Friedman 法	190.282 5	14.647 8
Kissinger 法	172.831 4	13.254 7

设带来的误差,但在实际计算中用代替,给结果带来了误差,本实验利用计算机处理数据,从而减小了用代替带来的误差<sup>[6]</sup>。因此,PEG 改性蜜胺树脂热解的动力学参数以 Friedman 法为参考。

### 3 结论

(1) PEG 改性蜜胺树脂最大热解在 393.1 °C 左右,PEG 的加入在一定程度上增加了体系分子链的柔韧性,但对材料的耐热性能有一定的影响。

(2) PEG 改性蜜胺树脂的表现活化能:  $E = 190.2825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子:  $\lg A = 14.6478$ 。

### 参考文献:

- [1] 苑改红,侯培中,周宇. 船艇机舱噪声测试与控制[J]. 四川兵工学报,2008,29(6):20-23.
- [2] 琚晓晖,齐鲁. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的性能[J]. 纤维复合材料,2006(1):12-14.
- [3] 刘海波,侯占佳,刘丽英,等. 三聚氰胺甲醛树脂的光学性质[J]. 物理化学学报,2000,16(06):563-567.
- [4] 毕慧平. 三聚氰胺纤维改性及工艺研究[D]. 南京:南京理工大学材料工程学院,2004.
- [5] 李建立. 不同改性剂对是三聚氰胺树脂纤维可纺性及纤维性能的研究[D]. 天津:天津工业大学化工学院,2005.
- [6] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [7] KANDELBAUERA A, WUZELLAB G, MAHENDRAN A, et al. Model-free kinetic analysis of melamine formaldehyde resin cure [J]. Chemical Engineering Journal,2009,152:556-565.

## Study on Characteristics and Kinetics of Pyrolysis of PEG Modified melamine resin

SONG Huai-jun, ZHANG Han-li, XU-li, LIU Guo-ji

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Pyrolysis process of the PEG modified melamine resin is analyzed with thermogravimetric method, its maximum pyrolysis temperature is about 393.1 °C, lower 18.4 °C than unmodified resin, the toughness of the melamine resin with PEG was improved, though the fire-retardant property of the modified resin was reduced. Activation energy, pre-exponential factor are calculated with model-free method, then calculation results of OFW method, Friedman method and Kissinger method were compared, Friedman method's calculation result is used as a reference to its pyrolysis kinetic parameters, the apparent activation energy:  $E = 190.2825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pre-exponential factor:  $\lg A = 14.6478$ .

**Key words:** melamine resin; toughness; kinetics; PEG; pyrolysis

(上接第38页)

## Testing Rheology Behaviors of Black Liquor of Cellulose Fuel Ethanol

MA Xiao-jian, NIU Xiao-cui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Cellulose fuel ethanol will produce a lot of black liquor during the production of cellulose fuel ethanol. In order to deal with black liquor of cellulose fuel ethanol better, rheology behaviors of this kind of black liquor was tested with rotary viscometer in this paper. The rheological characteristics of this kind of liquor was also analyzed. The conclusion is that black liquor of cellulose fuel ethanol is pseudoplastic Non-Newtonian fluid, its rheological characteristics meet with power-law equation, and its temperature and solid content have an influence on the rheological properties of parameters. The results of the research on black liquor of cellulose fuel ethanol has a very important practical significance for the project.

**Key words:** rheological characteristics; viscometer; cellulosic ethanol