

文章编号: 1000-5692(2002)02-0122-05

低毒脲醛树脂的合成

于红卫, 傅深渊, 槐 敏, 邵千钧, 文桂峰, 何礼平

(浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 采用了不同的改性剂与不同的合成工艺, 研制用于胶合板制造的低毒脲醛树脂胶。结果表明: 利用三聚氰胺和聚乙烯醇作为改性剂, 结合特定的合成工艺, 制得低毒脲醛(UF)树脂胶(游离甲醛含量 $\leq 3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 三层胶合板甲醛释放量为 $1.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。既讨论了影响树脂中游离甲醛含量的因素及制胶中出现的问题, 又提出了解决的方法: 树脂的摩尔比控制在1.3左右, 聚乙烯醇和三聚氰胺的加入量分别为尿素总量的1.6%和2.5%; 在加成反应阶段, 树脂的pH值不应低于7.0; 在缩聚反应阶段, 温度控制在 $80\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH控制在4.0~4.2。表4参7

关键词: 低毒脲醛树脂; 改性剂; 合成工艺

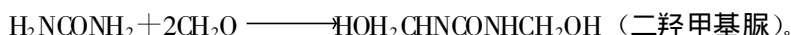
中图分类号: TQ430.7⁺7 **文献标识码:** A

脲醛(UF)树脂是由尿素与甲醛经一定的缩合反应而成的热固性树脂。该树脂胶合强度高, 成本低, 固化快, 原料来源丰富, 因而得到广泛应用。目前木材行业80%以上的人造板使用脲醛树脂。随着我国人造板工业的迅速发展, 与之配套的胶粘剂行业必将得到相应发展^[1]。常规的脲醛树脂中由于游离甲醛含量高, 在使用时溢出强刺激性有毒甲醛气体, 工厂劳动环境恶化, 损害生产者身心健康。这种胶粘剂制品, 在使用过程中会不断释放甲醛, 也损害了用户的健康, 限制了其产品的应用范围, 降低了市场竞争能力。因此, 开发低毒的脲醛树脂一直是木材工业界追求的目标。本研究以三聚氰胺、聚乙烯醇以及特定的合成工艺来改良脲醛树脂, 以探索低毒脲醛树脂生产的可能性, 研究生产过程的各个参数和解决出现的问题。

1 理论研究

1.1 脲醛树脂的合成机理

尿素与甲醛在碱性条件下进行加成反应, 生成一羟甲基脲、二羟甲基脲及少量的三羟甲基脲。反应方程如下:



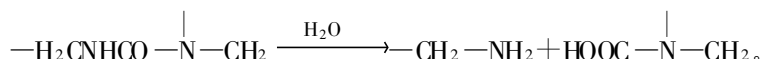
由于一羟甲基脲经缩合而成的树脂为线型结构, 强度较低, 因此研究人员希望在加成反应过程中应尽量生成二羟甲基脲。其方法是提高pH值, 适当延长反应时间。 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 基团在水中尤

收稿日期: 2001-10-16; 修回日期: 2002-02-02

基金项目: 浙江省教育厅资助项目(20010265)

作者简介: 于红卫(1968-), 男, 浙江浦江人, 讲师, 从事胶粘剂研究与开发。

其在热水中的稳定性较差，结构中的碳胺键在水中易自行水解，引起树脂结构的破坏。反应式如下：



为了提高树脂的稳定性，本研究采用三聚氰胺改性剂。三聚氰胺与脲醛树脂能形成三维网状结构，封闭吸水基团；同时，由于三聚氰胺具有一 NH_2 基团，该基团为弱碱性，可以中和部分树脂水解而形成的酸。另外，我们还在树脂中加入聚乙烯醇（PVA），使它与甲醛反应，生成聚乙烯缩甲醛，使树脂脆性降低，挠性增加，改善耐老化性能。

1.2 脲醛树脂中游离甲醛的来源

根据有关论述^[2~4]，脲醛树脂中游离甲醛的来源归纳为以下 3 个方面：①树脂合成时，由于反应的可逆性，树脂中余留未反应的游离甲醛；②在树脂合成时，由于醚键的不稳定性，释放出游离甲醛；③低摩尔比脲醛树脂在加成反应过程中的主要产物是一羟甲基脲（ $\text{H}_2\text{N—CO—NHCH}_2\text{OH}$ ）和二羟甲基脲（ $\text{HOH}_2\text{C—HN—CO—NH—CH}_2\text{OH}$ ），由于存在羟甲基这一活性基团，在受热情况下易分解放出甲醛。

2 实验研究

2.1 主要原料

甲醛：工业品，杭州市余杭区前进化工厂。尿素：工业品，衢州化工厂。三聚氰胺：分析纯，上海化学试剂总厂。聚乙烯醇（PVA，1799）：工业品，衢州化工厂。氢氧化钠：分析纯，上海化学试剂总厂。氯化铵：分析纯，上海化学试剂总厂。

2.2 低毒脲醛树脂的合成工艺

将配方中的甲醛倒入带有搅拌器的三口烧瓶内，用 $300\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调 pH 值为 7.8~8.1，升温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，加第 1 批尿素（总量的 60%）和 PVC，再缓慢升温至 $85\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 25 min 后，用 $200\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液调 pH 值至 4.0~4.2，反应至一定粘度，用 $300\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调 pH 至 7.5~7.7，加第 2 批尿素（总量的 26%）和三聚氰胺，保温反应 60 min，此时 $\text{pH}=7.0\sim 7.2$ ，再用 $300\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液调 pH 至 4.6~4.8，进行缩聚。当达到终点时，pH 值为 5.5~6.0，快速冷却至 $55\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。加第 3 批尿素（总量的 14%）继续反应 2 h，冷却至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下，用 $300\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaOH 调 pH 至 7.2~7.5 出料。树脂的合成周期为 7~8 h。

2.3 产品质量指标

外观为乳白色或米黄色粘稠液体；pH 值为 7.2~7.5；固体含量为 $(500\pm 20)\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；粘度（涂 4 杯）为 $30\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ；游离甲醛含量 $\leq 3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；固化时间为 70~90 s。

3 结果与讨论

3.1 尿素分批投入对游离甲醛的影响

尿素分批投入，有利于降低树脂中游离甲醛的含量。分批加入尿素时，第 1 次加入尿素的摩尔比是获得稳定性能高的脲醛树脂的核心和关键^[5~7]。本研究采用 3 次投料：第 1 次 F/U 的摩尔比为 2.35，同时 pH 值控制在 8.0 左右，以便形成更多的二羟甲基脲，缩聚到一定程度时再加入第 2 批尿素，此时胶液的摩尔比为 1.4，反应至终点，再加第 3 批尿素。尿素投入批次对游离甲醛的影响较大^[5~7]，一次投料树脂液的游离醛为 $15\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，二次投料树脂液的游离甲醛为 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，三次投料树脂液的游离甲醛为 $2.5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

显然，分批投料可明显降低树脂液中游离甲醛的含量，但投料次数不宜太多，否则会延长制胶时间，增加生产成本，一般以 3 次投料为佳。

3.2 不同的摩尔比对游离甲醛含量的影响

摩尔比不同游离甲醛含量明显不同。一般来说，摩尔比在 2.0~1.3 范围内，游离甲醛随摩尔比的降低而下降，但摩尔比低于 1.3 后，游离甲醛下降的幅度很小，羟甲基含量相应减少，产品的胶合

强度显著减低。随着摩尔比的降低, 粘度上升, 贮存稳定性降低, 固化时间延长, 故摩尔比不宜太低。本研究选择的摩尔比为 $F/U=1.3$ 。不同摩尔比条件的脲醛树脂性能见表 1。

3 3 制备中温度与 pH 值对游离甲醛含量的影响

本研究的加成反应都采同样的升温曲线, pH 值都为 7.8~8.1。在缩聚阶段, 分别采用不同的温度曲线, 不同的 pH 值, 反应时间都为 120 min。结果见表 2。

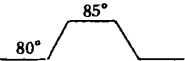




从表 2 中可知, 在同样的摩尔比条件下, 由于脲醛树脂缩聚反应均为放热反应, 降低温度可以增大反应平衡常数。另外反应程度与介质 pH 关系紧密。缩聚反应时, 介质的 pH 越小, 游离甲醛含量越低, 甲醛与脲在强酸性介质中反应还可以生成 U_{10n} 环, 能提高脲醛树脂的耐水性和稳定性。本研究在缩聚阶段 pH 值控制在 4.0~4.2, 温度控制在 80~85℃。

表 1 不同摩尔比条件下脲醛树脂的性能

Table 1 The UF resin properties under different molecular ratio of urea and formaldehyde					
编号	摩尔比 (F/U)	粘度/ (mPa·s)	固化时 间/s	固含量/ (g·kg ⁻¹)	游离甲醛含 量/(g·kg ⁻¹)
1	1.5	25	58	490	8.5
2	1.4	28	67	505	6.7
3	1.3	30	85	515	2.8
4	1.2	32	99	510	2.3
5	1.1	35	115	520	1.8

表 2 不同温度曲线不同 pH 值下树脂的性能

Table 2 The UF resin properties under different pH and different temperature cures

编号	温度曲线	pH 值	粘度 (涂 4 杯)/(mPa·s)	游离甲醛 含量/(g·kg ⁻¹)	固含量/ (g·kg ⁻¹)	固化时间/s
1		4.8	33	3.2	520	85
2		4.6	28	3.3	505	90
3		5.2	37	3.1	512	82
4		4.4	30	2.9	500	87
5		5.1	36	3.0	530	83

说明: $F/U=1.3$

3 4 改性剂对树脂游离甲醛含量的影响

由于摩尔比较低, 树脂的一些性能必然受到不同程度的影响。因此在本研究中采用 PVA 和三聚氰胺作为改性剂, 对树脂的性能进行改性。

在整个反应过程中, 反应体系出现 3 次酸性环境。甲醛原料本身呈酸性, 在加成反应中体系由碱性向酸性转化; 当升温至 85℃, 经测定 $pH=6.2$ 。在缩聚阶段, 均有 H^+ 富集, 使活化的甲醛形成碳正离子亚甲醇, 更易进攻 PVA, 进行缩醛化反应, 生成聚乙烯醇缩甲醛, 引入柔性键, 控制树脂交联度, 从而使胶层韧性增加, 防止胶层老化。由于聚乙烯醇的引入有利于游离甲醛含量的降低, 但 PVA 的加入量不宜太多, 一般为尿素总量的 1.6% 左右。结果见表 3。

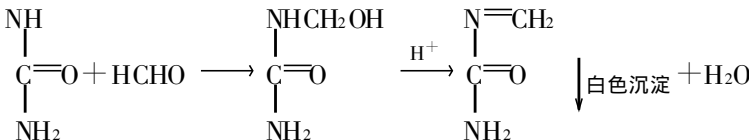
三聚氰胺是具有 6 个活性官能团的物质，每个官能团均能与甲醛进行加成反应，并且反应速度比尿素快，形成的羟甲基脲基团间能够进一步缩聚反应，使三聚氰胺分子很容易地嵌入脲醛树脂分子链节中。由于树脂中的环状链节及其固化后形成三维网状聚合体，使树脂具有好的热稳定性及耐水性能，并且游离甲醛含量相应降低。三聚氰胺的加入时机选择在与加入第 2 批尿素同时使反应更加充分，加入量为尿素总量的 2.5%，结果见表 4。

4 实验中出现的 问题及解决方法

对低摩尔比脲醛树脂的制造，在实验中主要有以下同方面的问题：在三口烧瓶的内有白色沉淀生成；合成的树脂液不稳定，第 2 天就发生凝胶；易产生假粘度。

4.1 沉淀的生成与消除

在加成反应过程中，由于 pH 值的不断降低，尿素与甲醛形成的一羟甲基脲在酸性条件下分子内脱水形成次甲脲白色沉淀，反应方程式为：



脲醛树脂中游离甲醛含量,并且可提高树脂的性能。PVA用量一般为尿素总量的1.6%,三聚氰胺用量一般为尿素总量的2.5%。缩聚阶段以低温(80~85℃),pH值4.0~4.2为宜。尿素分3次投料,可降低游离甲醛含量。第1次加入尿素的摩尔比是获得稳定性能高的脲醛树脂的核心与关键,一般为F/U=2.2~2.5。在加成反应阶段,pH值应大于7.0,有利于加成反应更加充分。制得三层胶合板的游离甲醛为释放量为1.36 mg·L⁻¹。

参考文献:

- [1] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999.
- [2] 顾丽莉, 罗元军. 低毒脲醛树脂的合成机理[J]. 中国胶粘剂, 1999, 8(5): 19-23.
- [3] 孙振鸾, 吴书泓. 一种脲醛树脂胶粘剂的设计[J]. 木材工业, 1990, 4(2): 7-11.
- [4] 杜官本. 脲醛树脂胶合制品释放甲醛机理及降低途径[J]. 粘接, 1991, 12(4): 13-16.
- [5] 刘澎, 郭瑞云, 林素凤, 等. 低游离甲醛含量脲醛树脂胶粘的合成[J]. 中国胶粘剂, 1997, 6(3): 34-37.
- [6] 彭立新, 王金银. 用于胶合板的低毒耐水脲醛树脂胶粘剂[J]. 化学与粘接, 2001, (4): 158-159.
- [7] 朱一民. 无臭胶合板的研制[J]. 木材工业, 1991, 5(5): 2-5.

Synthesis of low toxic urea formaldehyde resin

YU Hong-wei, FU Shen-yuan, HUAI Min, SHAO Qian-jun, WEN Gui-feng, HE Li-ping

(Faculty of Engineering, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: In order to prepare low toxic UF resin for making plywood, the article adopts different modifier and advanced technological design. The results show that a urea formaldehyde resin which has low content of free formaldehyde ($\leq 3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) is developed on the basis of using melamine, polyvinyl alcohol and advanced technological design. Three layer plywood release 1.36 mg·L⁻¹ of free formaldehyde. The influence of diverse reaction condition on free formaldehyde content have been discussed in details. In the during of making the resin, some questions have been discussed and answered; the mole ratio of resin is about 1.3, the amount of melamine, polyvinyl alcohol is 1.6% and 2.5% of the total amount of urea. In addition reaction stage, the pH of resin can not below 7.0; In condensation stage, the temperation is 80~85℃, and the pH is 4.0~4.2.

Key words: low toxic urea formaldehyde resin; modifying agents; synthetic technology