

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 $80\sim 85^\circ\text{C}$, 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

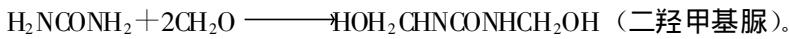
中图分类号: TQ430.7⁺⁷ 文献标识码: A

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, 损害生产者的身心健康。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:



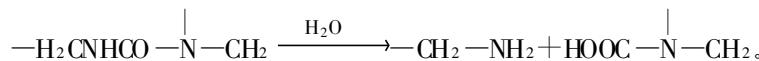
由于一羟甲基脲经缩合而成的树脂为线型结构, 强度较低, 因此研究人员希望在加成反应过程中应尽量生成二羟甲基脲。其方法是提高pH值, 适当延长反应时间。 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 基团在水中尤

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—NH₂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(H₂N—CO—NHCH₂OH)和二羟甲脲(HOCH₂C—HN—CO—NH—CH₂OH), 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, 上海化学剂总厂。氯化铵: 分析纯, 上海化学剂总厂。

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 g·kg⁻¹的NaOH溶液调pH值为7.8~8.1, 升温至50℃, 加第1批尿素(总量的60%)和PVC, 再缓慢升温至85~90℃, 保温25 min后, 用200 g·kg⁻¹的NH₄Cl溶液调pH值至4.0~4.2, 反应至一定粘度, 用300 g·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pH=7.0~7.2, 再用300 g·kg⁻¹的NH₄Cl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55~60℃。加第3批尿素(总量的14%)继续反应2 h, 冷却至40℃以下, 用300 g·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±20)g·kg⁻¹; 粘度(涂4杯)为30~50 mPa·s; 游离甲醛含量≤3 g·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甲醛为15 g·kg⁻¹, 二次投料树脂液的游离甲醛为8 g·kg⁻¹, 三次投料树脂液的游离甲醛为2.5 g·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。不同摩尔比条件下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 Uion 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 °C。

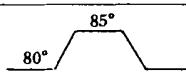
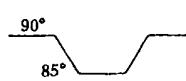
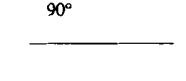
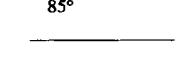
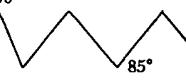
表 1 不同摩尔比条件下脲醛树脂的性能

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 °C，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

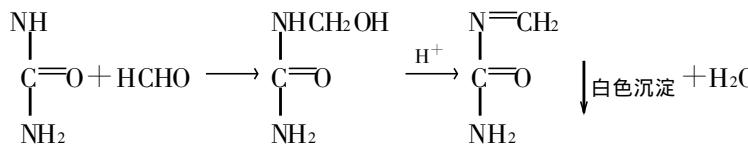
时机选择在与加入第2批尿素同时使反应更加充分, 加入量为尿素总量的2.5%, 结果见表4。

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:



消除的方法: 在加成反应过程中, 始终把pH值控制在7.0以上进行反应, 让加成反应充分, 然后进行缩聚反应。

4.2 产品不稳定的原因与消除

在研究中, 合成出来的产品粘度大小不一, 一般在30~50 mPa·s(涂4杯)。产品的粘度对树脂稳定性有举足轻重的影响。当粘度大时, 合成树脂内的羟甲基含量相应减少, 树脂的稳定性就差, 粘度的大小与反应终点有密切关系, 过早的停止缩聚虽然胶的粘度变小, 但树脂的胶合强度低; 增加反应时间, 粘度相应增大, 另外粘度的大小与温度成比例关系。因此, 掌握好终点与温度控制对产品的稳定性至关重要。

4.3 产生假粘度

产生假粘度的原因较复杂, 根据研究主要由于以下几方面的原因: ①加成反应偏酸, 反应不充分, 缩聚反应进行不够完全, 在树脂周围包含着水分, 导致假粘度产生。②原料中有杂质, 特别是硫酸盐的含量过高, 导致pH值下降过快, 使得缩聚反应过早进行。③反应温度过低, pH值过高, 形成糊状物质, 而非胶状。

为了消除假粘度, 应适当提高pH值, 使加成反应充分, 并适当提高加成聚反应时的温度, 同时控制好原料质量。

5 结论

F/U为1.3, 制得树脂液的游离甲醛含量低于 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以PVA和三聚氰胺作为改性剂, 可降低

表3 PVA对树脂性能的影响

Table 3 PVA effects on the resin properties

编号	PVA(尿素总量的%)	固含量/(g·kg ⁻¹)	固化时间/s	游离甲醛含量/(g·kg ⁻¹)	粘度(涂4杯)/(mPa·s)
1	0.0	480	75	4.5	30
2	0.6	500	78	4.2	32
3	1.2	512	76	4.0	37
4	1.6	520	82	2.5	42
5	2.0	525	87	2.8	40

表4 三聚氰胺对树脂性能的影响

Table 4 The amount of melamine effects on the resin properties

编号	三聚氰胺(尿素总量的%)	固含量/(g·kg ⁻¹)	粘度(涂4杯)/(mPa·s)	固化时间/s	游离甲醛含量/(g·kg ⁻¹)
1	0.0	512	32	62	4.1
2	0.5	520	35	70	3.8
3	1.0	527	39	75	3.1
4	2.5	530	37	82	2.7
5	4.0	538	42	98	2.6

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 °C），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] 孙振翥, 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, 林素风, 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 ($\leqslant 3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) is developed on the basis of using melamine, polyvinyl alcohol and advanced technological design. Three layer plywood release $1.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 °C, and the pH is 4.0~4.2.

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