

文章编号:2095-0411(2016)01-0048-06

纤维板用微游离醛脲醛树脂的制备工艺研究

刘建武^{1,2}, 郭 成¹, 张 跃², 邱 俊³, 沈介发², 严生虎², 陈代祥², 李春涛³

(1. 南京工业大学 理学院, 江苏 南京 211800; 2. 常州大学 制药与生命科学学院, 江苏 常州 213164; 3. 南通广泰生化制品有限公司, 江苏 海安 226600)

摘要:采用弱碱-弱酸-弱碱工艺,以尿素、甲醛为原料,二乙醇胺、三聚氰胺为改性剂,尿素与甲醛“分批加入,多点分段”控制反应过程,进行脲醛树脂游离甲醛含量减量化的实验。通过单因素实验,考察 F/U 物质的量比、pH、温度、改性剂等对脲醛树脂胶粘剂游离甲醛含量和性能的影响。结果表明,在甲醛/尿素物质的量比为 1.2:1,加成反应 pH 为 7.5~8.5,加成反应温度为 90~95℃,缩聚反应 pH 为 4.5~5.5,缩聚反应温度 85~90℃条件下,添加 0.5%(wt.)的二乙醇胺和 3%(wt.)的三聚氰胺为改性剂,制得的环保型纤维板用脲醛树脂具有微甲醛释放、耐水性能好、无公害、污染小、绿色环保等特点,其性能技术指标达到 E₀ 级标准。

关键词:脲醛树脂;胶黏剂;微游离醛

中图分类号:TQ 433

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.010

Study on Preparation Process of Urea-Formaldehyde Resin with Micro-Free Formaldehyde for Application in Fiber Board

LIU Jianwu^{1,2}, GUO Cheng¹, ZHANG Yue², QIU Jun³, SHEN Jiefu²,
YAN Shenghu², CHEN Daixiang², LI Chuntao³

(1. College of Sciences, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. School of Pharmaceutical Engineering and Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Nantong Guangtai Biochemical Products Co. Ltd., Haian 226600, China)

Abstract: Weak alkali-weak acid-weak alkali process was used in this research. Using urea and formaldehyde as starting material, diethanolamine and melamine as modifier, urea-formaldehyde resin was synthesized by the process of “added in batches, multi-point section”, which was controlled to decrease the free formaldehyde. Individual factor experiments were carried out to study the influence of the F/U molar ratio, pH, temperature, modifier and so on. The result showed that, at optimized conditions when the mole ratio of formaldehyde upon urea at 1.2:1, the pH of addition reaction in 7.5—8.5, the addition temperature in 90—95℃, the pH of polycondensation in 4.5—5.5, the polycondensation temperature in 85—90℃, the respective amount of diethanolamine and melamine at 0.5% and 3% (wt.), the optimum condition was obtained with micro formaldehyde emission and good water-proof property. Finally, this process could reach pollution-free, green and friendly-environment for fiber board, the resin could reach the national E₀ level standard of resin used for fiber board.

Key words: urea-formaldehyde resin; adhesive; micro free formaldehyde

收稿日期:2015-06-12。

基金项目:国家科技支撑计划课题(2011BAE19B02);中国石油化工集团公司委托开发项目(LZ10018)。

作者简介:刘建武(1973—),男,新疆石河子人,博士生,主要从事有机化工与有机材料中的绿色合成工艺研究。

脲醛树脂广泛应用于木材加工业,是木材加工业胶粘剂的主要品种,目前国内纤维板90%以上采用脲醛树脂胶粘剂。该树脂具有很多优点,如较高的粘接强度、固化速度快、不污染被粘物、原料充足、价格低廉等。但是脲醛树脂胶也有其自身的缺点,如耐久性和抗老化性差、固化时胶层体积收缩而引起胶层龟裂、游离甲醛含量偏高等。目前国外生产低甲醛排放纤维板的主要方法是:从脲醛树脂胶粘剂的合成配方以及工艺入手,通过调节原料配比,改变反应条件等方法来尽量降低脲醛树脂中的游离甲醛含量^[1-3];在板材制备过程中添加甲醛捕获剂,以捕获人造板使用过程中不断释放的甲醛^[4-5];对制备好的纤维板进行后处理等^[6]。上述技术由于过程控制技术、反应装备、生产成本等原因,未能得到普遍的推广应用。

本文采用弱碱-弱酸-弱碱的工艺路线,在传统一次加料反应的基础上,通过改变尿素和甲醛的配比,尿素与甲醛“分批加入,多点分段”控制反应过程中的pH和反应温度,以二乙醇胺、三聚氰胺对脲醛树脂进行改性,通过三聚氰胺和尿素共聚提高胶合强度和降低甲醛释放量,通过分步控制,提高缩聚程度,不断降低羟甲基、亚甲基醚、半缩甲醛的含量,从微观上促进“体型”有机小分子的形成,使树脂的游离甲醛含量 $\leq 0.1\%$ ^[7]。制成的纤维板主要物理力学性能达到GB/T(11718-1999)《中密度纤维板》规定的指标要求,板材的甲醛释放量达到E₀级。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

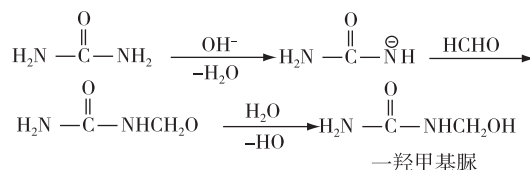
原料:甲醛,37.0%~40.0%,尿素,工业级;甲酸(Ac),分析纯,江苏永丰化学试剂厂;氢氧化钠(20%);三聚氰胺(M),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;二乙醇胺, $\geq 99.0\%$,上海菲达工贸有限公司;草酸,上海虹光化工厂;盐酸,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:JJ-1型增力电动搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司;R-201型恒温液浴器,上海申生科技公司;TP-204型分析天平,丹佛仪器(北京)公司;NDJ-8S型旋转粘度计,上海方瑞仪器公司;TS-100酸度计,江苏省昆山市有限公司;CMT400型烘箱,深圳三思材料检测有限公司;三口瓶、温度计、锥形瓶、滴定管,申波玻璃器材有限公司。

1.2 聚合反应机理

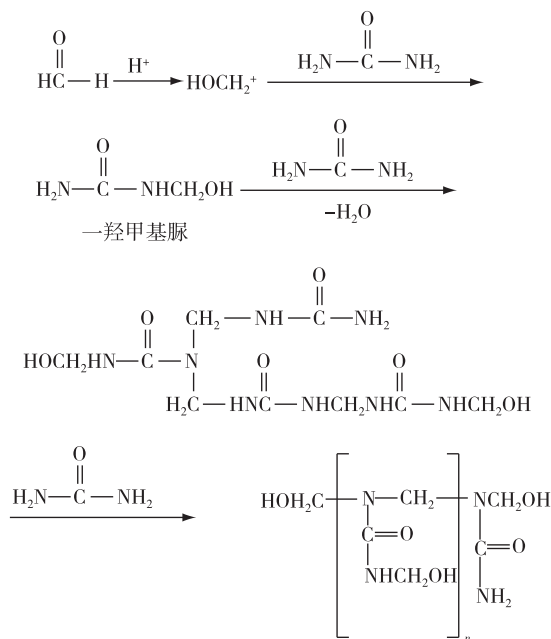
采用弱碱-弱酸-弱碱多级分步控制聚合工艺和生产微游离甲脲醛树脂产品、在聚合反应过程中,经历了加成(预缩聚)、线型缩聚、体型(交联)缩聚等阶段。

① 在碱性介质中主要发生亲核加成缩合反应,反应历程一般按以下方式进行:



根据甲醛和尿素摩尔配比的不同,理论上可生成一、二、三羟甲基脲^[8-9],实际反应体系中以一、二羟甲基脲为主。这些过程在水溶液中进行,是可逆反应,反应进行的程度受可逆平衡限制。

② 在酸性介质中主要发生线型缩聚反应,反应历程一般按以下方式进行:



缩聚反应主要在弱酸性条件下进行,是合成脲醛树脂最重要的反应阶段。加成反应生成的羟甲基基团经脱水生成亚甲基脲,与尿素结合生成亚甲基二脲^[10-12]。加成反应与缩聚反应交替进行,生成物进一步缩合形成以亚甲基为主体、少量醚键连接的线型或支链型的初期树脂,形成不同相对分子质量的混合物^[13-14]。

1.3 工艺流程图

工艺流程示意图见图 1。

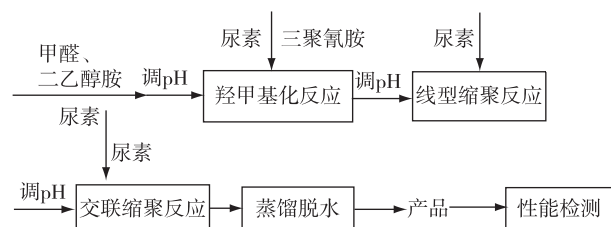


图 1 脲醛树脂工艺流程图

Fig.1 Process chart of urea-formaldehyde resin

1.4 操作方法

在装有回流冷凝管、搅拌器、温度计的四口烧瓶中加入称量好的甲醛溶液,按投料比加入第一批尿素和少量二乙醇胺,加热至 60°C 左右,调节 pH 为弱碱性,保温 30min 左右,完成预混过程;再加热至 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$,按投料比加入第 2 批尿素和少量三聚氰胺,以甲酸为调节剂,以在线式仪器控制 pH 为弱酸性,反应 30~60min,完成线型缩聚过程;按投料比加入第 3 批尿素,调节 pH 为中性,控制反应温度在 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ 左右继续反应 30~60min,完成体型交联缩聚反应过程,再按投料比加入第 4 批尿素,以甲酸为调节剂,以在线式仪器调节控制 pH 为弱碱性,控制反应温度在 70°C 左右继续反应约 30min,完成体型熟化反应阶段,将上述脲醛树脂胶黏剂原液蒸发去除部分水分,获得固含量较高的脲醛树脂产品。

1.5 检测方法

脲醛树脂胶黏剂的检测主要包括测定其 pH 值、游离甲醛含量、粘度、固含量、固化时间、胶合强度等技术指标,测定方法参考国家标准《GB/T 14732—2006 木材工业胶粘剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂》中规定的方法进行测试。

2 结果与讨论

在脲醛树脂合成过程中,甲醛/尿素物质的量比、反应体系的 pH、反应温度、改性剂添加量等因素对聚合反应类型和聚合产物结构有显著影响。本文系统研究和考察了各因素对脲醛树脂性能的影响,优化了工艺条件和改性技术,制备了纤维板用脲醛树脂胶黏剂。

2.1 甲醛/尿素物质的量比对聚合反应的影响

脲醛树脂合成过程中,甲醛/尿素物质的量比是影响脲醛树脂胶黏剂粘度、游离甲醛含量的重要因素之一。传统的工艺中,1mol 尿素与不足 1mol 甲醛反应,只能生成一羟甲基脲,继续缩聚形成线性树脂。当甲醛与尿素摩尔生成二羟甲基脲,甚至还有少量的三羟甲基比大于 1 时,反应除生成一羟甲基脲外还能生成二羟甲基脲。二羟甲基脲是形成树脂交联的主体,为保证有足够的二羟甲基脲生成,甲醛与尿素的物质的量比应大于 1。工艺条件:加成反应 pH 为 $7.5\sim 8.5$,加成反应温度 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$,缩聚反应 pH 为 $4.5\sim 5.5$,缩聚反应温度 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$,DEA 用量为反应液总质量的 0.5% (wt.),三聚氰胺用量为反应液总质量的 3% (wt.),在 $1.05:1\sim 1.5:1$ 范围内考察了甲醛/尿素物质的量比对反应的影响,结果如图 2。

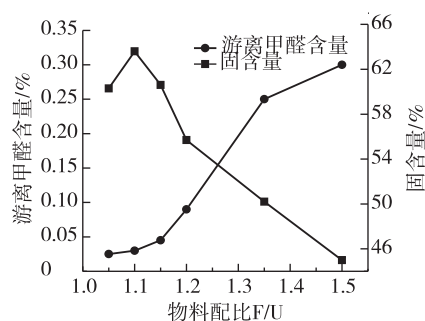


图 2 甲醛/尿素物质的量比对脲醛树脂的影响

Fig.2 The influence of F/U molar ratio on formaldehyde

由图 2 可见,随着甲醛/尿素物质的量比的提高,脲醛树脂中游离醛含量逐渐增加,增幅越显著,此时脲醛树脂胶黏剂固含量却呈现先上升后下降的趋势。当物质的量比在 $(1.05\sim 1.2):1$ 之间,脲醛树脂中游离醛含量不超过 0.1% ,达到了纤维板用胶黏剂的质量要求;物质的量比达 $1.5:1$ 后,脲醛树脂中游离醛含量超过了 0.3% ,随着甲醛物料配比的增大,甲醛被完全转化的难度增大,树脂产品中未参与反应的游离甲醛含量增加;树脂中游离脲含量过高,导致纤维板的稳定性、力学性能、耐老化和耐水性能均有不同程度的降低。在兼顾产品毒性较低,固含量较高的同时,控制 F/U 物质的量比在 $1.2:1$ 为宜。

2.2 pH 对聚合反应的影响

pH 是影响树脂性能指标的敏感因素,在酸性和碱性条件下,体系浑浊,有部分白色沉淀,色泽较差,在先弱碱后弱酸工艺条件下,树脂质量稳定,品质好。工艺条件:加成反应温度 90~95℃,缩聚反应温度 85~90℃,DEA 用量为反应液总质量的 0.5%(wt.),三聚氰胺用量为反应液总质量的 3%(wt.)的条件下,考察了加成反应 pH、缩聚反应 pH 分别对脲醛树脂合成的影响,结果如图 3、图 4 所示。

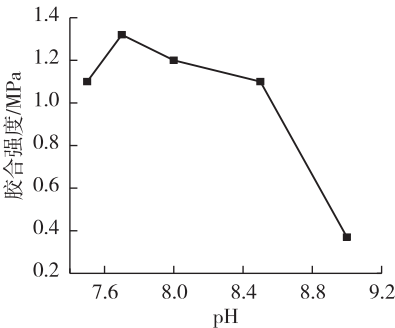


图 3 加成反应 pH 对脲醛树脂的影响
Fig.3 The influence of pH value in addition reaction on formaldehyde

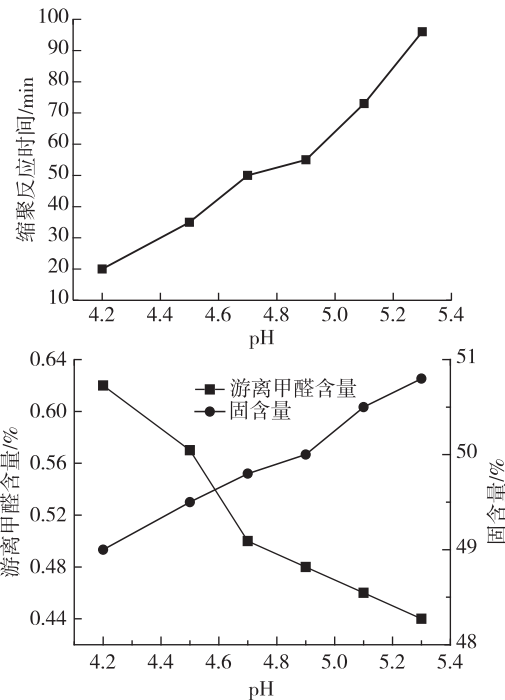


图 4 缩聚反应 pH 对脲醛树脂的影响
Fig.4 The influence of pH value in polycondensation on formaldehyde

由图 3 可见,羟甲基化反应阶段,随着 pH 的增

大,所得树脂的胶合强度由增大转为逐渐降低再转为迅速下降的趋势,主要由于甲醛与尿素在弱碱性条件下适于生成一、二羟甲基脲,当碱性较强时,甲醛在此条件下易发生歧化发应,造成甲醛的损失和聚合反应原料配比的偏差;同时,羟甲基脲在较强碱性条件下易脱水生成不稳定的二亚甲基醚键,使胶液性能大幅降低。因此,加成反应阶段 pH 应控制在 7.5~8.5。

由图 4 可见,缩聚反应阶段,随着 pH 的增大,完成缩聚反应的时间加长,所得脲醛树脂的固含量逐渐增大,游离醛含量明显降低。这主要是由于缩聚反应是在弱酸性环境下完成的,过低的 pH 条件会使缩聚反应过于猛烈,易产生凝胶,难以控制;过高的 pH 条件又会使缩聚反应太过缓慢,生产效率低下,后期缩聚不完全。兼顾两方面因素,本文取缩聚反应 pH 优选条件为 4.5~5.5。

2.3 反应温度对聚合反应的影响

温度是脲醛树脂合成过程中一个较为敏感的因素,通过改变羟甲基化温度,在较高的温度下使得更多的甲醛参与反应,生成更多的二羟甲基脲,从而降低脲醛树脂的游离甲醛含量。缩聚阶段要密切注视树脂的粘度和浑浊点变化,准确控制反应终点。本文考察了加成反应温度和缩聚反应温度对脲醛树脂的影响,结果如图 5。

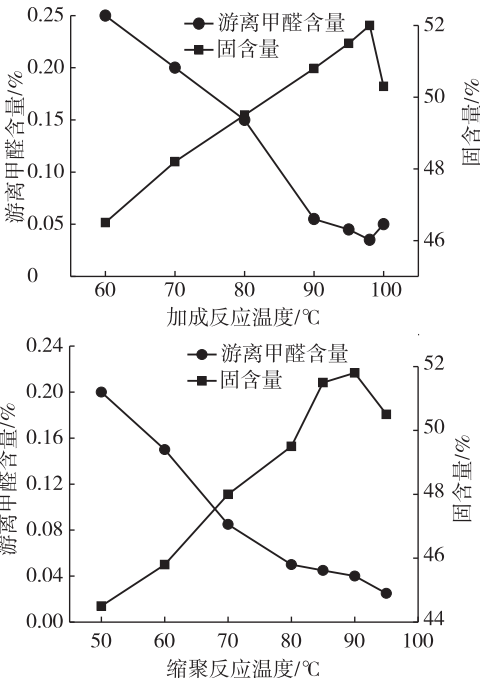


图 5 反应温度对脲醛树脂的影响
Fig.5 The influence of temperature on formaldehyde

由图 5 可见,加成反应阶段,随着反应温度的上升,所得树脂的固含量总体呈上升趋势,在 95℃ 左右开始下降;此时游离甲醛含量出现先下降后上升的趋势,温度过高(>100℃)甲醛与尿素会发生急剧的缩聚反应,导致游离甲醛含量升高,脲醛胶的性能下降,还会产生大量的副反应。相反,温度过低(<70℃),反应不完全,会产生大量的一羟甲基脲,使得后续缩聚不完全,实验中控制加成反应温度为 90~95℃。

缩聚反应阶段,反应体系中存在大量低相对分子质量的加成产物,提升缩聚反应温度可使加成反应物迅速转化为大相对分子质量的树脂,避免了亚甲基醚键和羟甲基等逆向分解产生游离醛,从而降低了聚合产物中的游离醛含量;若温度过高反应加剧,会使反应温度剧烈升高,甚至使生产难以控制,如出现爆沸而喷胶、易造成相对分子质量过大和相对分子质量大小不均匀,游离甲醛含量高、粘度过大甚至出现凝胶事故。所以缩聚反应温度控制在 85~90℃,可以制得性能稳定、生产容易控制、游离甲醛含量低、固含量高的高性能粘胶剂。

2.4 改性剂对聚合反应的影响

为了进一步降低脲醛树脂游离醛含量,保持和提高树脂的耐水性、耐老化性等应用性能,本文在聚合反应中添加了改性剂,分别考察了二乙醇胺(DEA)和三聚氰胺的添加对脲醛树脂性能的影响,结果如图 6、图 7。

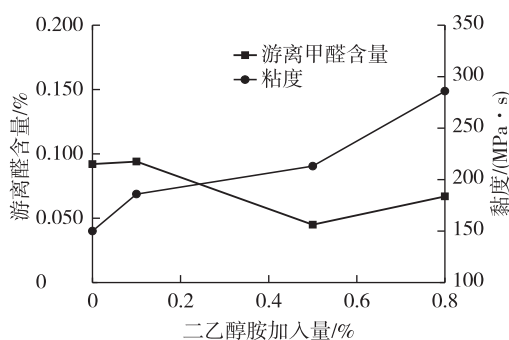


图 6 DEA 加入量对脲醛树脂的影响

Fig.6 The influence of DEA dosage on formaldehyde

由图 6 可见,加入改性剂二乙醇胺可以解决游离甲醛、粘结性能和贮存期之间的矛盾,既可以提高树脂的粘结性能、降低游离甲醛含量,又可以延长贮存期,随着二乙醇胺量的增加,胶黏剂中游离醛含量进一步降低,树脂粘度成上升趋势,稳定在 150~300MPas 之间。兼顾成本和树脂性能等因素,二乙

醇胺用量为反应液总质量的 0.5%(wt.)较为经济。

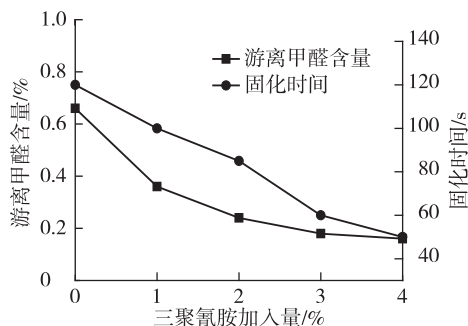


图 7 三聚氰胺加入量对脲醛树脂的影响

Fig.7 The influence of Melamine dosage on formaldehyde

图 7 表明,随着三聚氰胺量的增加,胶液中游离醛含量大幅降低,胶液改性所需的固化时间显著所短。这主要由于三聚氰胺环状结构分子中带有多个活性基团,易与甲醛及脲醛初聚物反应生成羟甲基三聚氰胺而改善胶液性能,增加胶液黏性;生成的羟甲基三聚氰胺难以水解,增强了胶黏剂的耐水性;三聚氰胺还具有一定的缓冲作用,能抑制反应体系 pH 的酸移,从而防止和抑制了树脂的水解,使成胶过程平稳进行。兼顾改性效果和改性剂的成本,三聚氰胺用量为反应液总质量的 3%(wt.)较为合适。

2.5 红外分析

在树脂合成后,取少量样品,加 3~4 倍已干燥的溴化钾混合研磨,充分均匀混合,取少量用压片成薄片,用傅立叶变换红外光谱(FTIR-1730 型)测定,见图 8。

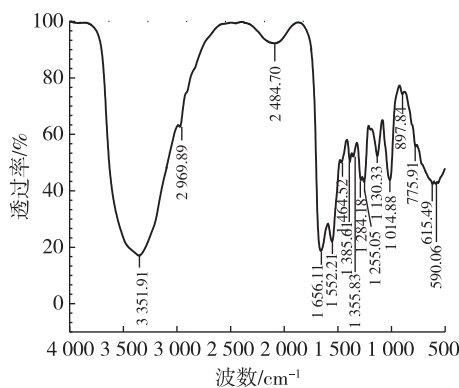


图 8 脲醛树脂胶的红外谱图

Fig.8 FTIR spectra of urea-formaldehyde resin

图 8 谱图解析:3 342cm⁻¹到 3 323cm⁻¹为 N—H 和 O—H 伸缩振动所引起的宽谱带峰。最强的 1 656.11cm⁻¹峰是二级酰胺的羰基伸缩振动峰,即酰胺 I 带。1 552.21cm⁻¹和 1 255.05cm⁻¹是 N—H

和 C—N 振动的组合吸收峰,即酰胺Ⅱ带和酰胺Ⅲ带。 $1\,385.61\text{cm}^{-1}$ 峰是 $-\text{CH}_3$ 的面内弯曲振动的吸收峰。 $1\,014.88\text{cm}^{-1}$ 峰是 C—O—C 的伸缩振动的吸收峰。以上分析可确定为脲醛树脂结构。

3 结 论

以尿素与甲醛为原料,采用弱碱—弱酸—弱碱的合成工艺和“分批加入,多点分段”的工艺路线,通过分步控制,提高缩聚程度,降低羟甲基、亚甲基醚、半缩甲醛的含量,从微观上促进“体型”有机小分子的形成,在产品出料时添加微量改性剂,消除残留的游离甲醛,研制出微甲醛释放、耐水性好、粘结强度高的脲醛树脂胶黏剂。

参考文献:

- [1]张雅云,方文亮,张恩辉,等. 浅谈中密度纤维板用胶黏剂生产过程控制[J]. 中国人造板,2015(3):20-23.
- [2]朱丽滨,顾继友. 三聚氰胺改性低毒脲醛树脂耐水性研究[J]. 林产工业,2008,35(2):19-22.
- [3]闫文涛,张永娟,张雄. 改性三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶黏剂的合成[J]. 中国胶粘剂,2008,17(9):31-34.
- [4]赵临五,王春鹏,施娟娟,等. 三种三聚氰胺改性脲醛树脂胶结构与性能关系的研究[J]. 林产工业,2011,38(1):16-20.
- [5]文美玲,朱丽滨,张彦华,等. 低甲醛释放脲醛树脂的合成温度与固化性能[J]. 东北林业大学学报,2015,43(4):123-126.
- [6]俞丽珍,孙才,周健,等. 脲醛树脂木材胶黏剂的改性研究[J]. 新型建筑材料,2015,1(1):30-33.
- [7]罗晔,祝鹏飞,郭嘉,等. 低游离甲醛含量脲醛树脂胶黏剂的研究[J]. 中国胶粘剂,2006,15(7):8-12.
- [8]张跃,叶涛,刘建武,等. 环境友好型人造板用脲醛树脂合成研究[J]. 化工新型材料,2009,37(6):58-60.
- [9]张跃,严生虎,刘建武,等. 一种人造板用脲醛树脂胶黏剂及制备方法:100372255[P]. 2013-10-30.
- [10]张跃,叶涛,严生虎,等. 环境友好型人造板用脲醛树脂合成研究:101475676[P]. 2011-06-29.
- [11]朱海龙,吴玉章,孙伟圣. 三聚氰胺脲醛树脂胶黏剂的合成[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2013,37(1):173-176.
- [12]王辉,杜官本,骆建林. 三聚氰胺改性脲醛树脂结构及性能研究[J]. 中南林业科技大学学报,2013,33(1):90-93.
- [13]张静静. 环保型脲醛树脂合成工艺及催化剂体系的研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
- [14]李思锦,母军,张宇. 基于 TG-FTIR 的杨木热解过程中脲醛树脂影响机理的模型物研究[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(6):1474-1501.

(责任编辑:殷丽莉)