

苯酚/甘脲改性脲醛树脂胶黏剂的制备及性能研究

乔正阳, 李龙江*

(贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:以尿素和甲醛为原料、苯酚/甘脲为甲醛捕收剂制备脲醛树脂(UF)。增加苯酚/甘脲用量,脲醛树脂中游离甲醛的质量分数降低,固化时间增加。增加缩聚时间,脲醛树脂的黏度增加,游离甲醛的质量分数降低。研究表明,当苯酚质量分数为0.5%、甘脲质量分数为0.5%、三聚氰胺质量分数为1%、缩聚时间为20 min时,采用一次性加入甲醛、分批加入尿素和改性剂的碱-酸-碱合成工艺制备的UF中的游离甲醛的质量分数约为0.042 6%,远低于浙江DB33-T-494的E1级指标。

关键词:脲醛树脂;甘脲;苯酚;游离甲醛

中图分类号:TQ323.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)05-0131-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.030

Study on preparation and properties of urea-formaldehyde resin adhesive modified by phenol and acetylene-urea

QIAO Zheng-yang, LI Long-jiang*

(Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The urea-formaldehyde resin is synthesized by using urea and formaldehyde as raw materials, and phenol and acetylene-urea as formaldehyde collectors. The content of free formaldehyde in urea-formaldehyde resin will decrease and the curing time of the resin will increase when the dosage amount of phenol and acetylene-urea increases. The content of free formaldehyde will drop and the viscosity of urea-formaldehyde resin will increase if polycondensation time prolongs. The content of free formaldehyde is 0.042 6% in urea-formaldehyde resin prepared by the alkali-acid-alkali synthesis process under conditions that the mass content of phenol, acetylene-urea and melamine is 0.5%, 0.5%, and 1% respectively, the polycondensation time takes 20 min, formaldehyde is one off added, and urea and formaldehyde collectors are added in batches. The content of free formaldehyde is far below the E1 grade index of Zhejiang DB33-T-494 standard.

Key words: urea-formaldehyde resin; acetylene-urea; phenol; free formaldehyde

脲醛树脂(UF)具有制作简单、价格低廉、胶合强度高、固化时间短等优点,被广泛用作木材胶粘剂,约占胶粘剂总量的85%~90%^[1]。但在UF碱性加成反应和固化反应过程中存在甲醛释放的问题,危害人的身体健康^[2]。降低UF中游离甲醛的质量分数一直是研究热点。

U/F摩尔比为早期研究降低游离甲醛质量分数的重点^[3-4],摩尔比越低,游离甲醛越少,但UF的水溶性会变差^[5]。加入聚乙烯醇,线性的聚乙烯醇分子链可以嵌入到UF的网状大分子中,不仅能提高UF的初黏性,还能提高其柔韧性和抗老化性^[6]。三聚氰胺可以在碱性加成阶段降低游离甲醛质量分数,但用量大导致缩聚过程中产生凝胶^[7]。甘脲具有与三聚氰胺相似的环状结构,不但可以在加成阶段降低游离甲醛质量分数,且高温易生成线性分子,提高UF韧性。相比于三聚氰胺,甘脲不但价格低,且合成工艺简单。加入一定量的苯酚,将苯环引入

到UF中,可以提高UF在缩聚阶段的交联度,从而提高胶接强度^[7]。

在低U/F摩尔比和碱-酸-碱合成工艺基础上,笔者以苯酚和甘脲为改性剂,制备出低甲醛质量分数的脲醛树脂。

1 实验部分

1.1 实验试剂及原料

实验所需的实验试剂及原料如表1所示。

表1 实验试剂及原料

试剂名称	规格	生产厂家
甲醛	分析纯	山东国正化工有限公司
尿素	分析纯	山东济宁百川化工有限公司
甘脲	分析纯	广东瀚江化学试剂有限公司
氯化铵	分析纯	山西同杰化学试剂有限公司
三聚氰胺	分析纯	山东铭达新材料有限公司
聚乙烯醇	分析纯	山东济宁百川化工有限公司
甲基红	分析纯	山东济宁佰一化工有限公司

收稿日期:2017-10-24;修回日期:2018-03-13

作者简介:乔正阳(1990-),男,硕士生,研究方向为矿物资源综合利用与开发,1301845084@qq.com;李龙江(1979-),男,硕士,副教授,主要从事矿物资源综合利用研究,通讯联系人,750119957@qq.com。

续表

试剂名称	规格	生产厂家
亚甲基蓝	分析纯	亚泰联合化工有限公司
溴甲酚绿	分析纯	海拓实验仪器有限公司
无水碳酸钠	基准	上海展云化工有限公司
95%乙醇	分析纯	卓越化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	上海展云化工有限公司
氢氧化钠	分析纯	莱阳经济开发区精细化工厂

1.2 脲醛树脂的合成

在 U/F 摩尔比为 1.06 和碱-酸-碱的合成工艺的基础上,尿素以 7:2:1 分 3 批加入,聚乙烯醇、甘脲、三聚氰胺、苯酚在不同反应时段加入。

在 1 000 mL 的三口烧瓶中先加入 300 mL 的甲醛和 10 g 聚乙烯醇,升温至 45℃,直至反应液的 pH 约为 5.2。用 10% 的 NaOH 溶液调整反应液的 pH 为 8.0~8.5,加入 105 g 尿素及计量的甘脲,升温至 85℃,保温反应 30 min。再加入 30 g 尿素和计量的三聚氰胺,保温反应 30 min。用 20% 氯化铵溶液调整反应液的 pH 为 5.5,缩聚时间约为 20 min。然后用 10% 的 NaOH 溶液调整反应液 pH 为 8.0,加入 15 g 尿素及计量的苯酚,降温至 65℃ 并在此条件下保温反应 30 min,反应结束,调节溶液的 pH 为弱碱性。降温至 40℃,出料。

1.3 测试与表征

1.3.1 固化时间的测定

根据 DB33-T-494 标准中所述的方法进行测定。

1.3.2 游离甲醛质量分数的测定

根据 DB33-T-494 标准中所述的方法测定脲醛树脂中游离甲醛的质量分数(F):

$$F = [(V_1 - V_2) \times c \times 0.030\ 03 \times 6] / (m \times 4) \quad (1)$$

式中: c 为盐酸标准溶液的浓度, mol/L; V_1 为空白试验所消耗盐酸标准溶液的体积, mL; V_2 为滴定试样所消耗盐酸标准溶液的体积, mL; $0.030\ 03 \times 6/4$ 为 1 mL 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.3\ \text{mol/L}$] 相当于甲醛的毫摩尔质量, g/mmol; m 为试样的精确质量, g。

1.3.3 黏度的测定

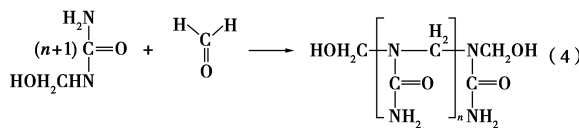
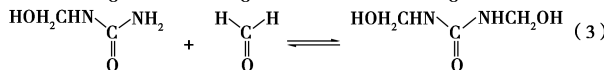
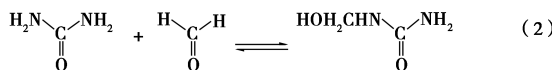
根据 DB33-T-494 标准中所述的方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

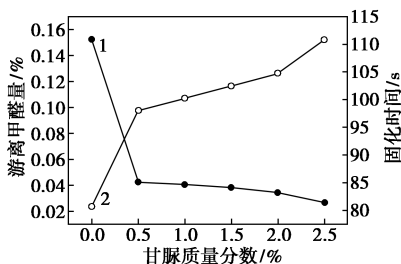
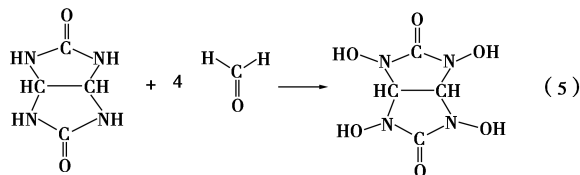
pH 对合成反应影响很大,不同的 pH 会生成不同的产物。碱性加成反应阶段,在弱碱性条件下,尿

素与甲醛发生羟甲基化反应生成羟甲基脲,如反应式(2)、(3)所示;而在强碱条件下,羟甲基之间失水生成二亚甲基醚,产物很快变浑浊。因此碱性加成阶段控制反应液的 pH 为 8.0~8.5。酸性缩聚反应阶段,多种羟甲基脲与尿素间发生缩合反应生成高分子聚合物,如反应式(4)所示。pH 太低,反应速度太快,不容易控制,易发生凝胶反应;pH 太高,亚甲基不能完全反应,影响 UF 的性能。因此,酸性缩聚阶段控制反应液的 pH 约为 5.5。甲醛与苯酚应在弱碱条件下进行反应,控制反应液的 pH 约为 8.0。



2.2 甘脲质量分数的影响

甘脲具有对称的环状结构,与甲醛在弱碱性条件下可以生成四羟基甘脲,如反应式(5)所示。由于反应不充分,可能有三羟基甘脲等副产物生成。在缩聚反应阶段,羟甲基之间缩合形成稳定的网状结构,也可能环状结构断裂生成线性分子,从而使粘接的材料抗折性能提升。甘脲与甲醛的反应活性比尿素低,因此选择与第 1 批尿素一同加入。甘脲质量分数对游离甲醛和固化时间的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着甘脲质量分数的增加,体系中游离甲醛质量分数降低,同时固化时间增长;当质量分数超过 0.5% 时,游离甲醛质量分数变化已不太明显,因此综合考虑甘脲质量分数为 0.5%。

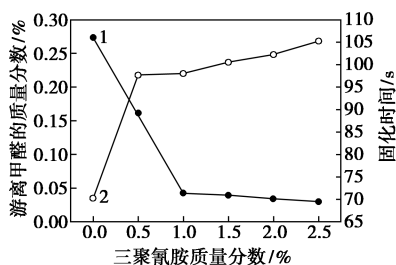


1—游离甲醛的质量分数;2—固化时间

图 1 甘脲质量分数对游离甲醛和固化时间的影响

2.3 三聚氰胺质量分数的影响

三聚氰胺为三嗪环结构,因其含有6个活性基团和反应液中甲醛/三聚氰胺的摩尔比低于6,因此生成含有2~6个羟甲基的羟甲基三聚氰胺,从而降低了游离甲醛的质量分数。在缩聚反应阶段,不同的羟甲基三聚氰胺之间发生缩聚反应生成亚甲基醚。而未反应的羟基因环状结构而封闭,提高UF的耐水性。三聚氰胺比尿素更易于与甲醛发生反应,因此选择与第2批尿素一同加入。三聚氰胺也与聚乙烯醇发生反应,生成新的复合改性剂^[9]。三聚氰胺质量分数对游离甲醛和固化时间的影响如图2所示。由图2可以看出,当三聚氰胺质量分数超过0.5%时,固化时间增加不再明显,而当质量分数超过1%时,游离甲醛的质量分数变化不明显。综合考虑,三聚氰胺的质量分数为1%。

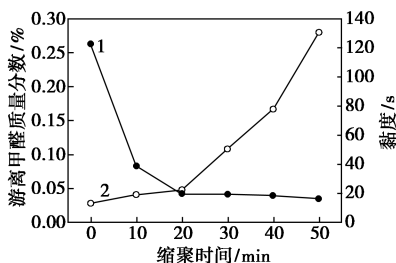


1—游离甲醛的质量分数;2—固化时间

图2 三聚氰胺质量分数对游离甲醛和固化时间的影响

2.4 缩聚时间的影响

缩聚时间直接影响UF的固含量及黏度。缩聚时间短,分子交联程度不够,游离甲醛质量分数高,黏度小;缩聚时间太长,有固体颗粒生成,易发生凝胶,直接影响UF的稳定性。酸性条件下的缩聚反应剧烈,搅拌过程中有大量微小气泡产生。缩聚时间对游离甲醛和黏度的影响如图3所示。由图3可以看出,当缩聚时间超过20 min时,UF中游离甲醛变化不明显,而固化时间急剧增加;当缩聚时间在20~30 min时,开始出现白色小颗粒;当缩聚时间接



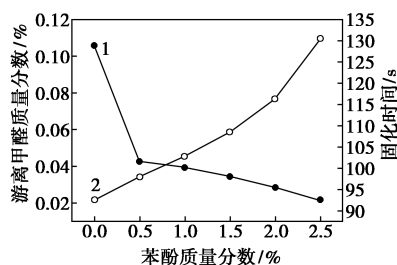
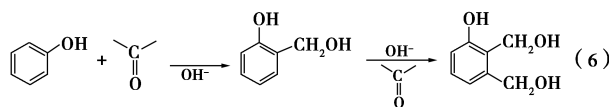
1—游离甲醛的质量分数;2—黏度

图3 缩聚时间对游离甲醛和黏度的影响

近50 min时,开始出现凝胶现象。综合考虑,缩聚时间为20 min,此时树脂的黏度大约为20 s左右。

2.5 苯酚质量分数的影响

在最终的碱性加成阶段,为进一步减少游离甲醛的质量分数,将少量的苯酚与第3批尿素一同加入,如反应式(6)所示。苯酚与甲醛在弱碱性条件下反应生成多羟基产物,从而降低UF的游离甲醛的质量分数。因多羟基产物未参与缩聚反应,耐水性会降低。苯酚质量分数对游离甲醛和固化时间的影响如图4所示。由图4可以看出,随着苯酚质量分数的增加,固化时间逐渐增加,UF中游离甲醛的质量分数降低,但是因苯酚未能全部参与反应,臭气味逐渐变浓。综合考虑,选择苯酚质量分数为0.5%。



1—游离甲醛的质量分数;2—黏度

图4 苯酚质量分数对游离甲醛和固化时间的影响

3 结论

(1)在低U/F摩尔比和碱-酸-碱合成工艺基础上,以苯酚和甘脲作改性剂,制备出低甲醛质量分数的脲醛树脂。

(2)随着甘脲与三聚氰胺等甲醛捕收剂质量分数的增加,UF中游离甲醛的质量分数降低,固化时间增加。当超过一定用量时,效果已不太明显。碱性加成阶段反应液的pH应为8.0~8.5,缩聚阶段反应液的pH约为5.5。随着缩聚时间的增加,游离甲醛质量分数降低,若时间太长,有固体颗粒生成,易发生凝胶。

(3)在苯酚质量分数为0.5%,甘脲质量分数为0.5%,三聚氰胺质量分数为1%,缩聚时间为20 min的条件下,采用低U/F摩尔比和碱-酸-碱合成工艺制备的UF中的游离甲醛的质量分数约为0.042 6%,远低于浙江DB33-T-494的E1级指标。

(下转第135页)

无水乙醚、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸钾, AR, 国药集团化学试剂有限公司生产; 正十二烷, AR, 科密欧试剂公司生产; 活性炭 VXC72R, 美国 CARBOT 公司生产; 1,10-菲罗啉一水合物(N_{III}), AR, 郑州阿尔法化工有限公司生产; 8-羟基喹啉(N_{II}), AR, 上海山浦化工有限公司生产; 四甲基乙二胺(N_I), BR, 上海展云化工有限公司生产。

Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪; Thermo Escalab250 XI 型 X 射线光电子能谱仪; Hitachi H7650 型透射电镜; SHIMADZU GC-2010 PLUS 型气相色谱仪。

2 催化剂的制备

2.1 N 掺杂活性炭载体的制备

以 N_{III} @C 载体为例, 首先将 5 g 的 N_{III} (25 mmol) 溶解于 25 mL 乙醇中, 再将混合溶液放置在磁力搅拌器上缓慢搅拌, 随后将 5.76 g 的磷酸 (质量分数 $\geq 80\%$, 50 mmol) 用 25 mL 的去离子水稀释, 并将所得稀释溶液缓慢滴入到 1,10-菲罗啉与乙醇的混合溶液中。连续搅拌 4 h 后, 旋蒸除溶剂, 得到淡粉色的 1,10-菲罗啉磷酸盐固体。

将 1.6 g 1,10-菲罗啉磷酸盐固体和 1.6 g 活性炭分散于 55 mL 乙醇和 30 mL 去离子水的混合溶液中。室温下搅拌 12 h 后, 旋蒸除溶剂, 并在 105°C 下干燥 12 h。随后将所得固体样品研磨成粉, 并在 1000°C 氮气氛围中焙烧 4 h, 升温速率为 3.33°C/min, 最后制备出 N 掺杂活性炭载体^[11-13]。

2.2 负载 Ir 催化剂的制备

Ir-N_{III}@C (5%-250°C) 是指首先将 IrCl₃ 负载

到 N_{III} @C 载体上, Ir 的质量分数为 5%, 随后将催化剂在 250°C 空气中氧化。具体过程为, 用 50 mL 去离子水在 60°C 下溶解 0.042 g 氯化铱, 直到得到清澈的亮绿色溶液, 随后将 0.5 g N 掺杂活性炭载体加入金属溶液中。搅拌 2 h 后, 在冰水浴条件下, 将 30 mL 0.2 mol/L 的硼氢化钠溶液缓慢滴入混合溶液中。混合溶液缓慢升至室温并连续搅拌 12 h 后, 将混合溶液抽滤得到黑色固体, 并用约 100 mL 去离子水洗涤。将所得固体于 105°C 干燥 12 h, 然后于 250°C 氧气氛围中氧化 8 h, 得到 N 掺杂活性炭载体负载型金属 Ir 催化剂^[14]。

3 催化剂评价方法和产物分析

向 50 mL 反应釜中分别加入乙醇、正戊醇、Ir-N@C 催化剂、碱和溶剂, 使其在 180°C 密闭氛围中反应 24 h。反应产物用 30 mL 无水乙醚稀释萃取, 以正十二烷为内标物经气相色谱定量分析。

4 结果与讨论

4.1 催化剂的筛选

以乙醇 (1a) 和正戊醇 (1b) 的醇缩合反应制备直链醇 (正庚醇) 为模型, 其中正庚醇 (2a) 和 2-乙基-戊醇 (2b) 是乙醇与正戊醇交叉缩合反应的主要产物, 正丁醇 (2c) 和 2-丙基-庚醇 (2d) 分别是乙醇和正戊醇自缩合产物。反应过程可概述为: 醇分子首先经过脱氢生成醛, 醛在碱的存在下发生 aldol-缩合反应生成羟基取代醛, 羟基取代醛经过脱水 and 加氢步骤最终生成饱和长链醇化合物。反应路线如图 1 所示。

under different conditions using FT-IR and solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88 (11): 2677-2687.

[6] 张玉龙, 王化银. 胶粘剂改性技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 103-105.

[7] Zanetti M, Pizzi A. Low addition of melamine salts for improved melamine-urea-formaldehyde adhesive water resistance [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88 (2): 287-292.

[8] Kandelbauer A, Despres A, Pizzi A, et al. Testing by Fourier transform infrared species variation during melamine-urea-formaldehyde resin preparation [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106 (4): 2192-2197.

[9] 曹晓玲, 李文安. 环保型脲醛树脂胶黏剂的合成研究—三聚氰胺聚乙醇醇改性 UF 胶 [J]. 应用化工, 2008, 37 (5): 551-558. ■

(上接第 133 页)

参考文献

[1] 杨帆, 许文. 人造板中的甲醛释放及其检测方法 [J]. 林产工业, 1997, 24 (6): 39-42.

[2] 朱丽滨. 低甲醛释放脲醛树脂固化反应历程研究 [J]. 北京林业大学学报, 2007, 29 (4): 90-93.

[3] 陆悦, 马培培, 吴石山, 等. 微甲醛含量脲醛树脂的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29 (2): 138-140.

[4] 刘璇, 于清洋, 俞丽珍, 等. 苯酚/聚乙烯醇改性脲醛树脂胶黏剂的制备及性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2014, 23 (8): 39-42.

[5] Park B D, Kim Y S, Singh A P, et al. Reactivity, chemical structure, and molecular mobility of urea-formaldehyde adhesives synthesized