

## 科研与开发

# 磺化三聚氰胺脲醛树脂合成工艺的研究

邱学青 易聪华 杨东杰 欧阳新平

(华南理工大学化工学院, 广州 510640)

**摘要:**研究了引入尿素含量较高的条件下,磺化三聚氰胺脲醛树脂(SMUF)的合成工艺影响因素及作为混凝土超塑化剂的应用性能。结果表明 SMUF 的优化合成条件为: $n(\text{甲醛}):n(\text{硫酸}):n(\text{三聚氰胺}):n(\text{尿素})=6:2:1:1$ ,羟甲基化、磺化、酸段缩合、碱性重整 4 个阶段的反应温度均为  $80^\circ\text{C}$ ,酸段缩聚反应阶段 pH 为 4.5,时间为 90 min。合成的 SMUF 树脂在用量 0.5% 时,混凝土的减水率可达 20%。该工艺与 SMF 树脂合成相比,原料成本降低 35%。

**关键词:**磺化三聚氰胺脲醛树脂;超塑化剂;混凝土

中图分类号:TQ323.3

文献标识码:A

## Synthesis of sulfonated melamine urea formaldehyde resins

QIU Xue-qing, YI Cong-hua, YANG Dong-jie, OUYANG Xin-ping

(College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Factors affecting synthesizing technology of sulfonated melamine urea-formaldehyde resin (SMUF) under high urea content, and performance of the product when used as concrete superplasticizer were studied. Results show that the optimal synthesis conditions of SMUF are as follows:  $n(\text{formaldehyde}):n(\text{sulfuric acid}):n(\text{melamine}):n(\text{urea})=6:2:1:1$ , four steps including hydroxymethylation, sulfonation, condensation and rearrangement, are all at  $80^\circ\text{C}$ ; the condensation step lasts 90 min at pH 4.5. Water reducing ratio of concrete can reach 20% after adding 0.5% of SMUF. Feedstock cost of the technology is 35% less than SMF technique's.

**Key words:** sulfonated melamine urea-formaldehyde resin; superplasticizer; concrete

随着建筑业的发展,对混凝土的要求也越来越高,超塑化剂由于能使混凝土满足各种不同的施工要求,产生显著的效益,而成为混凝土必不可少的第五组分。目前国内外广泛应用的超塑化剂主要是萘磺酸盐甲醛缩合物和磺化三聚氰胺甲醛缩合物。萘系产品由于主要原料萘价格偏高,生产过程对环境污染严重,尤其萘被认为可能是致癌物质,会严重危害人类健康,故其发展受到限制,为磺化三聚氰胺系超塑化剂的发展提供了机遇。磺化三聚氰胺甲醛树脂超塑化剂对水泥分散性能好,减水率高<sup>[1]</sup>,生产过程对环境污染少,但三聚氰胺价格昂贵,影响了其推广应用。笔者通过引入廉价的尿素来代替部分三聚氰胺合成磺化三聚氰胺脲醛树脂,可达到显著降低原料成本的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

三聚氰胺,工业级;甲醛水溶液、亚硫酸氢钠、偏重亚硫酸钠、尿素、氢氧化钠溶液、硫酸溶液等。

TC-15 套式恒温器;JB90-D 型强力电动搅拌机;NJ-160A 水泥净浆搅拌机;乌氏黏度计;pHB-4 酸度计等。

### 1.2 合成工艺

在 500 ml 套式反应烧瓶中加入甲醛溶液,用质量分数 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 8~10,加入三聚氰胺和尿素,在  $80^\circ\text{C}$  下反应 30 min。加入磺化剂,用 10% NaOH 调节 pH 值至 11~12,在  $80^\circ\text{C}$  下反应 60~90 min。用 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液将 pH 值调节至 3.5~6.0,在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌 60~120 min。加入 10%

NaOH使混合液pH值升至7~10,在80℃下反应30~60 min。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 残余甲醛和羟甲基质量分数的测定

残余甲醛质量分数  $w_1$  的测定参见文献[2]。

将约2 g试样稀释至500 ml,取25 ml置于锥形瓶中,加入20 ml 0.05 mol/L碘液和25 ml NaOH溶液,盖好后在暗处放置10 min,然后加入30 ml 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,以淀粉液为指示剂,用0.05 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准液滴定至无色终点,同时做空白实验。记录标准液用量并按下式计算羟甲基质量分数  $w_2$ :

$$w_2 = 1.03 \times \left[ \frac{1.5(V_2 - V_1)}{G} - w_1 \right]$$

#### 1.3.2 黏度的测定

用蒸馏水将树脂配成质量分数为20%的溶液,用乌式黏度计测定黏度。

#### 1.3.3 水泥净浆流动度和混凝土减水率的测定<sup>[3]</sup>

水泥净浆流动度和混凝土减水率按有关国家标准测定。减水剂的掺量为减水剂质量与水泥质量之比。

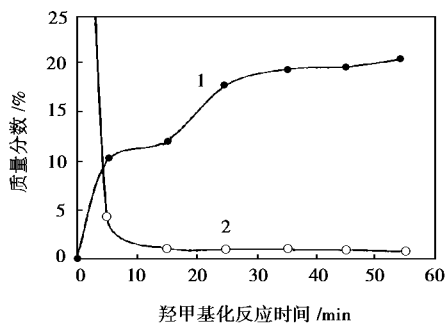
## 2 结果与讨论

磺化三聚氰胺脲醛树脂(SMUF)的合成反应相当复杂,分为4个阶段:羟甲基化反应、磺化反应、酸性缩聚反应以及碱性重整反应。每一阶段的影响因素众多<sup>[3~6]</sup>,笔者分别研究了4个反应阶段的工艺条件对SMUF的分子质量、减水分散性能和稳定性的影响,SMUF的分子质量通过测定质量分数为20%的树脂的黏度来衡量,减水分散性能以其对水泥净浆流动度的影响来表征。

### 2.1 羟甲基化反应阶段

#### 2.1.1 反应时间的影响

实验测定了随着羟甲基化反应时间的延长,残



1—羟甲基;2—甲醛

图1 不同反应时间残余甲醛和羟甲基质量分数

留甲醛质量分数和羟甲基质量分数的变化,结果如图1所示。随着羟甲基化反应时间的延长,羟甲基质量分数逐渐增加,而残留甲醛质量分数不断减少。当反应时间大于30 min后,残余甲醛质量分数和羟甲基质量分数基本不变,表明此时羟甲基化反应基本完成。

#### 2.1.2 反应pH值的影响

羟甲基化反应一般是在碱性条件下进行。这是由于在碱性介质中,氨基受OH<sup>-</sup>的作用,与甲醛反应时,生成—NHCH<sub>2</sub>OH才是可溶性的。若在酸性条件下,将会导致沉淀。但pH值不能过高,否则甲醛会发生Cannizzaro歧化反应,从而影响羟甲基化反应的进行。

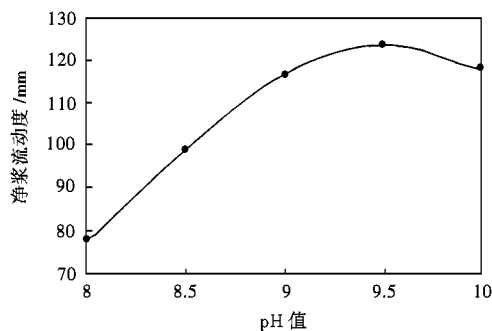


图2 羟甲基化阶段pH值对净浆流动度的影响

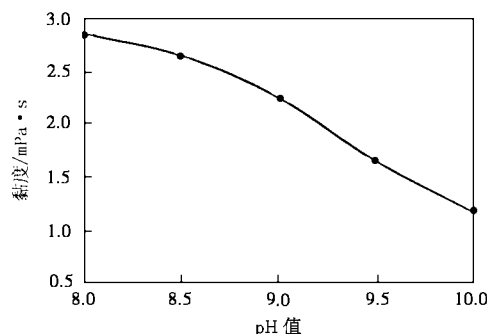


图3 羟甲基化阶段pH值对SMUF树脂黏度的影响

实验测定了羟甲基化反应阶段pH值对SMUF性能的影响,结果如图2、图3所示,同时还研究了在pH值分别为11.5、12.5时的合成反应,结果反应物在缩短缩聚阶段迅速凝胶。从结果中可以看出,pH值在9.0~10.0反应较稳定,当pH增大,羟甲基化反应完全,能够生成较多羟基,因而有较多活性点,这就为反应物磺化提供更多的反应机会。当pH

> 10 后,由于甲醛会发生歧化反应,羟甲基化反应不完全,反应物就会出现白色沉淀,导致凝胶。研究结果表明 pH 值为 9.5 时产品对水泥的净浆流动度最大。

## 2.2 磺化反应阶段

### 2.2.1 磺化剂用量的影响

磺化反应是磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )对羟基( $-\text{OH}$ )的取代反应,能够增强树脂的水溶性<sup>[7,8]</sup>。实验测定了  $n(\text{S}):n(\text{M}+\text{U})$  对 SMUF 树脂性能的影响(S 为磺酸基, M 为三聚氰胺, U 为尿素),如表 1 所示。

表 1 磺化剂用量的选择

$n(\text{S}):n(\text{M}+\text{U})$	黏度/mPa·s	流动度/mm
0.6	凝胶	—
0.7	凝胶	—
0.8	凝胶	—
1.0	1.50	153
1.2	1.36	166

注:流动度为掺加量为 0.5% 时的数据。

结果表明  $n(\text{S}):n(\text{M}+\text{U})$  不能过小,否则反应体系中易出现凝胶,很难控制。这是由于磺化剂量太少时磺化反应不充分,仍有较多未磺化的羟基存在,这些未磺化的羟基在酸性缩聚阶段会剧烈缩合。在  $n(\text{S}):n(\text{M}+\text{U})$  大于 1.0 时,磺化反应充分,合成反应较稳定,而且由于 SMUF 上带的  $-\text{SO}_3^-$  多,树脂分散作用强,树脂减水性能也好。

### 2.2.2 磺化剂的选择

实验测定了分别以偏重亚硫酸钠和亚硫酸氢钠为磺化剂时合成树脂对水泥净浆流动度的影响,如表 2 所示。

表 2 磺化剂对 SMUF 树脂性能的影响

磺化剂	流动度/mm		
	掺量 0.4%	掺量 0.5%	掺量 0.6%
$\text{NaHSO}_3$	140	166	177
$\text{NaHSO}_3$	122	153	183
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	157	185	224
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	189	223	244

结果表明采用偏重亚硫酸钠作为磺化剂效果好。这是因为当偏重亚硫酸钠溶于水后,生成 2 个亚硫酸氢钠,提高了反应液的浓度,有利于磺化反应。

## 2.3 酸段缩聚反应阶段

酸性缩聚阶段是整个合成反应中最难控制的阶

段,通过此阶段的反应,树脂的分子质量迅速增大。缩聚反应的影响因素主要是 pH 值和反应时间。

### 2.3.1 pH 值的影响

酸性缩聚阶段反应体系中  $\text{H}^+$  能催化支链和交链反应,pH 值越小,越容易脱水缩合。实验对酸性缩聚反应阶段的 pH 做了研究,结果如表 3 所示。

表 3 酸性缩聚反应阶段 pH 值对 SMUF 性能的影响

pH 值	黏度/mPa·s	流动度/mm		
		掺量 0.4%	掺量 0.5%	掺量 0.6%
3.5	2.75	162	207	256
3.5	白色沉淀			
4.0	2.64	99	180	218
4.0	白色沉淀			
4.5	1.76	207	228	249
5.0	1.56	163	182	186

从表 3 中可看出,当  $\text{pH} \leq 4.0$  时,产品如果不发生凝胶,在高掺量时对水泥的净浆流动度大,但反应较难控制;当 pH 值为 4.5 时,反应容易控制,而且对水泥的分散性能也好;而 pH 值为 5.0 时,分散性能较差。因而,此阶段的 pH 值为 4.5 较为适宜。

### 2.3.2 反应时间的影响

实验测定了不同的缩聚反应时间对 SMUF 性能的影响,结果如表 4 所示。

表 4 缩聚反应时间对 SMUF 树脂性能的影响

时间/min	黏度/mPa·s	流动度/mm		
		掺量 0.4%	掺量 0.5%	掺量 0.6%
60	1.03	123	145	165
90	1.32	189	223	244
120	2.53	137	160	206
150	3.66	123	145	180

从表 4 中可以看出,缩聚反应时间为 60 min 时,树脂的分子质量小,其分散性能较差;缩合反应时间为 90 min 时树脂的黏度较大,分散性能好;但随着反应时间的延长,反应液黏度过大,对 SMUF 分散性能不利,因而适宜的酸性缩聚反应时间应为 90 min。

## 2.4 碱性重整反应阶段

实验分别测定了经重整和未经重整的样品储存一段时间后的黏度,结果如表 5 所示。

从实验结果可以看出未经重整的树脂储存 20 天后全部凝胶,经过重整的树脂储存 90 天后黏度基本不变,得出碱性重整反应能提高产物的长期稳定

性的结论。这是由于经过碱性重整,有旧键的断裂和新键的形成,分子之间的某些缠结和交联链可能发生断裂,形成更具规整结构的分子链,另外被大分子包围的  $H^+$  也会尽可能地释放出来。

表5 重整反应对 SMUF 树脂稳定性的影响

未经重整的黏度/ $mPa \cdot s$		经重整的黏度/ $mPa \cdot s$	
反应后	20天后	反应后	90天后
2.16	凝胶	2.06	3.44
1.97	凝胶	1.78	1.99
1.70	凝胶	1.58	1.42
1.66	凝胶	1.32	1.46

## 2.5 合成工艺的反应温度

据许多文献<sup>[4~7]</sup>报道,各个反应阶段的反应温度都不同。通过大量实验表明当  $n(M):n(U) = 1:1$  时,整个反应能够统一在  $80^\circ C$  下进行,这可能是由于尿素的反应活性比三聚氰胺低,在使用更多的尿素代替三聚氰胺时,需要更高的反应温度。在  $80^\circ C$  下合成的磺化三聚氰胺脲醛树脂稳定性和分散性能都较好,合成工艺使得工业操作更加方便。

## 2.6 优化工艺后合成的 SMUF 性能与效益

优化反应工艺后合成的 SMUF 树脂的性能为:质量分数 20%,黏度  $1.32 mPa \cdot s$ , pH 值为 9,掺加量 0.5% 时的减水率达到 20%。SMUF 树脂对水泥净浆流动度与萘系超塑化剂 FDN 相近,超过超塑化剂减水率的国家标准 12%。

采用  $n(M):n(U) = 1:1$  的原料配比,目前尚未见有文献报道,与磺化三聚氰胺甲醛树脂相比,优化后的合成工艺能降低原料成本 35%,可以产生明显的经济效益。

## 3 结论

(1) SMUF 树脂合成中,原料配比为  $n(\text{甲醛}):n$

$(M + U) = 3:1, n(M):n(U) = 1:1, n(S):n(M + U) = 1:1$ ,可制得性能稳定的超塑化剂,掺量为 0.5% 时,减水率可达到 20%。

(2) 羟甲基化反应和磺化反应对树脂的稳定性尤为重要。羟甲基化反应不完全或磺化反应不完全,都容易导致缩聚阶段凝胶。

(3) 缩聚阶段受 pH 值和反应时间的影响。pH 值在 4.5,反应时间为 90 min 时合成树脂分散性能好。

(4) 由于尿素含量的增加,需要更高的反应温度。为了便于工业化操作,可将整个反应过程的温度固定在  $80^\circ C$ 。

## 参考文献

- [1] 李永德,高志强.三聚氰胺系高效减水剂的合成工艺研究[J].化学建材,2000,(5):42~44
- [2] McCaffery E L. 高分子化学实验室制备[M].蒋硕健等译校.北京:科学出版社,1981.154
- [3] Absi-halabi M, Lahalih S M, Al-khaked T. Water-soluble sulfonated amion-formaldehyde resins. I. Melamine resins, synthesis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987(33): 2975 ~ 2984
- [4] Absi-halabi M, Lahalih S M, Al-khaked T. Water-soluble sulfonated amion-formaldehyde resins. III. Effect of reaction conditions on stability [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987(33): 3005 ~ 3017
- [5] Absi-halabi M, Lahalih S M, Al-khaked T. Water-soluble sulfonated amion-formaldehyde resins. V. Effect of reaction conditions on molecular weight distribution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990(40): 741 ~ 752
- [6] Nouredin G, Ahmad R, Hamid H. Effect of reactant ratios on gel point of sulphonated melamine-formaldehyde superplasticizer[J]. Iranian Journal of Polymer Science and Technology (English Edition), 1996(5): 24 ~ 29
- [7] Su L, Qiao S, Xiao J, et al. Synthesis and properties of high-performance and good water-soluble melamine-formaldehyde resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001(81): 3268 ~ 3271
- [8] Rabbii A. Synthesis of water-soluble highly sulphonated melamine-formaldehyde resin as an effective superplasticizer in concrete[J]. Iranian Polymer Journal (English Edition), 2001(10): 157 ~ 163

## 2000年和2001年《现代化工》在《EI》光盘版的收录情况

经国家工程技术图书馆馆藏《EI》光盘检索,本刊2000年已发表论文被《EI》收录135篇,2001年已发表论文被《EI》收录176篇。论文作者若需详细的检索数据,请与编辑部联系。