

# 磺化三聚氰胺脲醛树脂的三步法 合成工艺研究

杨东杰 邱学青

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**采用三步法代替以往的四步法并以廉价的尿素代替部分价格昂贵的三聚氰胺,合成了具有高减水分散性能的磺化三聚氰胺脲醛树脂(SMUF),简化反应工艺,使羟甲基化和磺化同时进行。研究了磺甲基化反应、缩聚反应和重整反应工艺参数对 SMUF 分散性能的影响,适宜的反应条件为:原料比  $n(\text{甲醛}):n(\text{三聚氰胺}):n(\text{尿素}):n(\text{磺化剂})=6:1:1:2$  时,磺甲基化反应(pH 值 11.0~11.5,60 min)、酸性缩聚反应(pH 值 4.5,60~75 min)及碱性重整反应(pH 值 7~8)温度均在 80℃ 下进行。初步探索了三步法中磺甲基化反应机理。

**关键词:**磺化三聚氰胺脲醛树脂;超塑化剂;三步法合成路线

中图分类号:TQ172

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0040-04

## Synthesis of sulfonated melamine urea formaldehyde resin by three-step route

YANG Dong-jie, QIU Xue-qing

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

**Abstract:** A new three-step synthetic route, including sulfomethylation, low pH condensation and high pH rearrangement, for synthesizing sulfonated melamine urea-formaldehyde resins (SMUF) was proposed. The factors affecting the properties of SMUF as superplasticizer in cement were studied. The optimal conditions for preparation are as follows: 6:1:1:2 of sulphite/melamine/urea/sulfonating reagent molar ratio, and the temperature of all three steps is 80℃; the sulfomethylation stage taking place under 11.0 - 11.5 of pH value for 60 min, the low-pH condensation stage under 4.5 of pH value for longer than 60 min, and the high-pH rearrangement stage under 7 - 8 of pH value. The mechanism of the reaction of SMUF was elementally studied.

**Key words:** sulfonated melamine urea formaldehyde resin; superplasticizer; three-step synthetic route

超塑化剂是配制高强混凝土不可缺少的组分,目前超塑化剂主要有萘磺酸钠甲醛缩合物、磺化三聚氰胺甲醛树脂及近年来开发的聚羧酸盐、氨基磺酸盐等。国内所用的超塑化剂 90% 以上以萘系为主,但萘被认为可能是致癌物质<sup>[1]</sup>,其发展受到限制。而三聚氰胺系超塑化剂(SM)具有高减水率、早强效果显著、引气性低等特点<sup>[2]</sup>,但其合成工艺复杂,主要原料三聚氰胺的价格较贵,也限制了其推广。三聚氰胺系超塑化剂的研制几乎都采用四步法<sup>[3-4]</sup>,即羟甲基化、磺化、酸性缩合和碱性重整反应 4 个阶段,为降低原料成本,可利用廉价单体取代部分三聚氰胺,或与廉价的添加剂复配<sup>[5-7]</sup>。笔者曾用尿素替代部分三聚氰胺,以降低生产成本,又为了简化工艺,现将羟甲基化和磺化同时进行,将四步法简化为三步法。实验研究了主要反应工艺参数对磺化三聚氰胺脲醛树脂超塑化剂(下称 SMUF)性能

的影响,初步探讨了三步法合成 SMUF 的反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 SMUF 的合成方法

第 1 步为磺甲基化反应,在恒温反应器中加入甲醛(F)溶液,调节体系的 pH 值,加热至 80℃,依次投入三聚氰胺(M)、尿素(U)和磺化剂(S),其中  $n(\text{F}):n(\text{M}):n(\text{U}):n(\text{S})=6:1:1:2$ ,反应时间 60 min。第 2 步为酸性缩聚反应,降温至 60℃,调节体系 pH 值为 4~5,进行酸性缩聚反应。第 3 步为碱性重整反应,调节体系 pH 值为 8~9,在 80℃ 下反应 60 min。最后调节体系 pH 值,出料。

### 1.2 水泥净浆流动度和黏度的测定

水泥净浆流动度的测定按国家有关标准进行,超塑化剂的掺量为超塑化剂质量与水泥质量之比。用蒸馏水将树脂配成质量分数为 20% 的溶液,用乌

收稿日期:2004-05-09

基金项目:广东省科技攻关项目资助课题(2002C1030305)

作者简介:杨东杰(1966-),女,博士,副教授,主要从事化学工程和精细化工方面的研究工作,020-87114722,cedjyang@scut.edu.cn。

式黏度计测定黏度,间接衡量 SMUF 的分子质量。

## 2 结果与讨论

磺化三聚氰胺脲醛树脂的主要优点是加入尿素替代部分三聚氰胺,一般  $n(\text{M}):n(\text{U}) = 7:3$ <sup>[6]</sup> 或  $6:4$ <sup>[8]</sup>,笔者曾采用四步法优化反应工艺参数合成了尿素含量较高即  $n(\text{M}):n(\text{U}) = 1:1$  的 SMUF 产品<sup>[9]</sup>。这里研究当  $n(\text{M}):n(\text{U}) = 1:1$ 、采用三步法合成 SMUF 时,主要反应条件对其性能的影响。

### 2.1 磺甲基化反应工艺参数对 SMUF 性能的影响

据文献<sup>[10]</sup>确定磺甲基化反应时间为 60 min,研究该反应段的 pH 值和温度对 SMUF 性能的影响。图 1 显示,随着 pH 值升高,掺 SMUF 的水泥净浆流动度增大,当 pH 值为 11.5 时,流动度超过 220 mm, pH 值低于 10.5 时,其分散性能较差。实验测定了 pH 值对 SMUF 黏度的影响,结果发现 pH 值越低,SMUF 黏度越大,当 pH 值为 9 时溶液变成凝胶。分析认为 pH 值较低,溶液中  $\text{OH}^-$  离子浓度较低,反应缓慢,磺甲基化反应不充分,导致 SMUF 的水溶性和分散性能的下降。

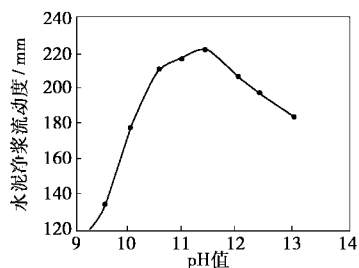
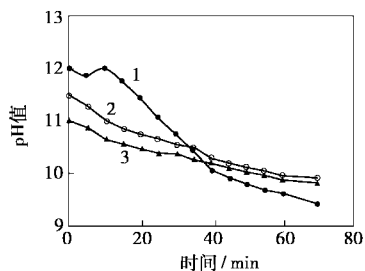


图 1 磺甲基化反应段 pH 值与 SMUF 分散性能的关系

当 pH 值从 11.5 升高到 13.1 时,SMUF 的分散性能降低,通过测定磺甲基化反应的 pH 值随反应时间的变化分析产生上述现象的原因,结果见图 2。



1—pH = 12.1; 2—pH = 11.5; 3—pH = 11.1

图 2 磺甲基化反应的 pH 值随时间的变化

随着反应的进行,溶液的 pH 值下降,当反应初始 pH 值为 12.1 时,pH 值降低幅度最大,60 min 后,

pH 值降低至 10 以下。但磺甲基化反应初始 pH 值为 11.5 或 11.0 时,反应一段时间后溶液的 pH 降低幅度较小。这是由于当溶液的 pH 值较高时甲醛与  $\text{OH}^-$  发生歧化反应生成甲醇和甲酸,同时消耗了甲醛,影响 SMUF 的性能。因而磺甲基化反应的 pH 值宜控制在 11.0 ~ 11.5。

磺甲基化反应温度对 SMUF 的黏度和水泥净浆流动度的影响如表 1 所示。80℃ 时 SMUF 黏度最小,分散性能最好;低于 80℃ 时,SMUF 黏度较高,分散性能较差。由于温度低时反应速度较慢,磺甲基化反应不充分,产物中磺酸根较少,因此下一步缩聚反应时受到的空间位阻效应小,使缩聚速度加快,导致树脂黏度增大。

表 1 磺甲基化温度对 SMUF 分散性能的影响

温度/℃	黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	水泥净浆流动度/mm
60	3.38	196
70	2.94	209
80	2.31	242
90	2.94	190

注:原料配比为  $n(\text{F}):n(\text{M}):n(\text{U}):n(\text{S}) = 6:1:1:2$ 。

不同反应温度下 pH 值随磺甲基化反应时间的变化如图 3 所示。60℃ 时产物 pH 值随反应时间而增加;高于 80℃ 时,产物 pH 值随反应时间的延长而下降。尤其在反应温度为 90℃ 时,pH 值的下降非常迅速,反应 10 min 后,pH 值从 12.8 降至 9.6。磺甲基化反应温度越高,歧化反应越剧烈,pH 值下降越快,从而影响磺甲基化反应,综合考虑反应速度和歧化反应的影响,反应温度控制在 80℃ 左右为宜。

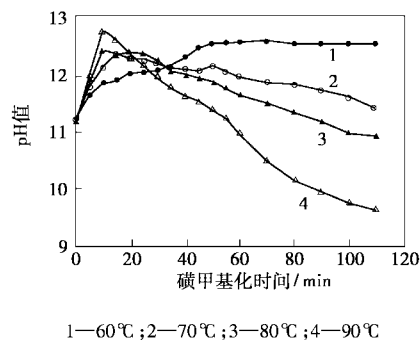


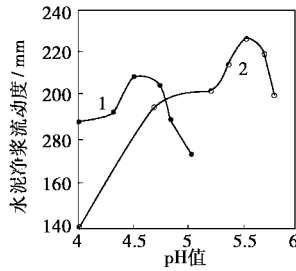
图 3 磺甲基化温度对 pH 值的影响

### 2.2 缩聚反应工艺参数对 SMUF 性能的影响

#### 2.2.1 缩聚反应阶段 pH 值对 SMUF 性能的影响

反应条件为  $n(\text{F}):n(\text{M}):n(\text{U}) = 6:1:1$ ,磺甲基化段 pH = 11.5, 80℃, 60 min;酸性缩聚段 60℃, 75

min;碱性重整段 pH = 8, 80℃, 60 min, 结果见图 4。



1— $n(S):n(M):n(U) = 2:1:1$ ; 2— $n(S):n(M):n(U) = 1.6:1:1$

图 4 pH 值对 SMUF 分散性能的影响

当  $n(S):n(M):n(U) = 2:1:1$  时, 在 pH 值为 4.5 左右进行缩聚得到的 SMUF 性能最好, 而当  $n(S):n(M):n(U) = 1.6:1:1$  时, pH 值宜为 5.5。

### 2.2.2 缩聚反应温度对 SMUF 性能的影响

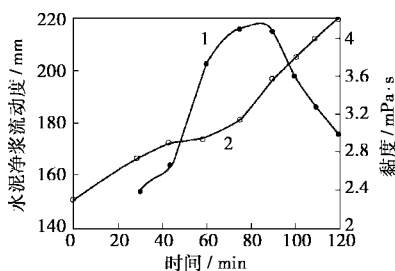
反应物配比为  $n(F):n(M):n(U):n(S) = 6:1:1:2$ ; 磺甲基化段 pH = 11.5, 80℃, 60 min; 酸性缩聚段 pH = 4.5, 90 min; 碱性重整段 pH = 8, 60 min, 实验结果如表 2 所示。当从温度 60℃ 增加到 80℃ 时, SMUF 的黏度和净浆流动度变化都不大, 为了使反应容易控制, 确定缩聚反应与磺甲基化反应温度相同, 为 80℃。

表 2 缩聚反应温度对 SMUF 性能的影响

温度/ ℃	黏度/ mPa·s	水泥净浆流动度/mm	
		$w(\text{SMUF}) = 0.4\%$	$w(\text{SMUF}) = 0.6\%$
50	1.80	146	188
60	1.93	183	216
70	1.96	181	213
80	1.95	185	215

### 2.2.3 缩聚反应时间对 SMUF 性能的影响

原料配比  $n(F):n(M):n(U):n(S) = 6:1:1:2$ , 磺甲基化段 pH = 11.5, 80℃, 60 min; 酸性缩聚段 pH = 4.5, 60℃, 实验结果见图 5。



1—水泥净浆流动度; 2—黏度

图 5 缩聚反应时间对 SMUF 性能的影响

缩聚反应初期, SMUF 黏度的增大较为平缓, 随着反应进行到 60 min 后, 树脂黏度增大。测定了不同缩聚反应时间的 SMUF 对水泥净浆流动度的影响, 见图 5。当缩聚时间少于 90 min 时, SMUF 的分散性能增强; 但继续延长反应时间, SMUF 的分散性能反而下降, 故酸缩反应时间以 60 ~ 75 min 为宜。

### 2.3 重整反应工艺参数对 SMUF 性能的影响

缩聚反应结束后, 有一些  $H^+$  离子被 SMUF 树脂分子包裹缠绕起来, 放置一段时间后, 这些  $H^+$  会被慢慢释放, 继续催化分子进行缩聚, 使树脂黏度增大, 产生凝胶, 所以通常加入碱性物质, 并升高温度、不停搅拌溶液, 使被包埋的  $H^+$  释放出来, 这一步称为重整反应或碱缩反应<sup>[10]</sup>。

#### 2.3.1 重整反应 pH 值对 SMUF 性能的影响

据文献[11]报道碱性重整反应只影响 SMUF 的稳定性。由表 3 结果还可以看出, 重整反应的 pH 值过低或过高, 都导致树脂黏度增大、分散性能降低。将 pH 值调节到弱碱性 7 ~ 8 时, SMUF 的分散性能较好。

表 3 重整反应 pH 值对 SMUF 性能的影响

pH 值	黏度/ mPa·s	水泥净浆流动度/mm		
		$w(\text{SMUF}) = 0.4\%$	$w(\text{SMUF}) = 0.5\%$	$w(\text{SMUF}) = 0.6\%$
5.3	6.28	133	138	158
7.2	3.41	151	180	208
8.1	3.26	150	183	210
8.5	5.17	136	175	189
12.1	4.10	133	157	191

注: 原料配比  $n(F):n(M):n(U):n(S) = 6:1:1:2$ , 磺甲基化段 pH = 11.5, 80℃, 60 min; 酸性缩聚段 pH = 4.5, 60℃, 75 min; 碱性重整段 80℃, 60 min。

#### 2.3.2 重整反应对 SMUF 稳定性的影响

实验研究了重整前后树脂在存放一段时间后的性能, 结果如表 4 所示。未经重整的树脂室温放置 1 个月后即出现凝胶而失去使用性能, 而经重整的树脂放置 3 个月其黏度和分散性能基本不变。碱性重整对树脂的稳定性有显著的提高作用。

实验测定了重整反应前后 SMUF 的黏度和 pH 值的变化, 重整反应 pH 值为 8, 升温至 80℃ 反应 60 min 后, 树脂黏度由缩聚反应结束时的 4.52 mPa·s 降到 3.26 mPa·s, 溶液 pH 值由 8 降到 7.6。树脂黏度下降的原因, 一是支链、内环型或轻度交联的分子上某些键的断裂, 生成更规整的线型高分子; 二是由

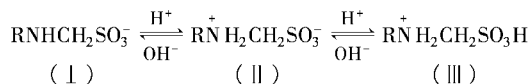
于介质的变化以及分子运动的加剧,高分子之间形成的氢键被破坏。

表4 重整反应对SMUF稳定性的影响

存放前			存放后			
黏度/ mPa·s	流动度/ mm	存放 时间/d	未经重整		经重整	
			黏度/ mPa·s	流动度/ mm	黏度/ mPa·s	流动度/ mm
2.10	204	90	凝胶	-	3.42	237
2.10	218	60	凝胶	-	2.15	232
2.39	201	30	凝胶	-	2.39	208
2.37	200	30	凝胶	-	2.29	212

注:原料配比  $n(F):n(M):n(U):n(S)=6:1:1:2$ ,磺甲基化段  $\text{pH}=11.5, 80^\circ\text{C}, 60\text{ min}$ ;酸性缩聚段  $\text{pH}=4.5, 60^\circ\text{C}, 75\text{ min}$ ;碱性重整段  $\text{pH}=8, 80^\circ\text{C}, 60\text{ min}$ 。

溶液 pH 值下降,还可能与酸性缩聚反应时所加入的酸有关。磺化三聚氰胺脲醛树脂的分子链上带有大量的氨基,N 原子在酸性介质中可与  $\text{H}^+$  结合而表现出阳离子的性质,整个大分子则表现出两性表面活性剂性质:

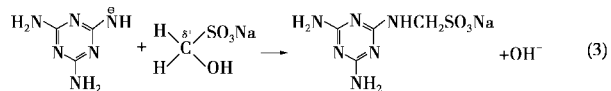
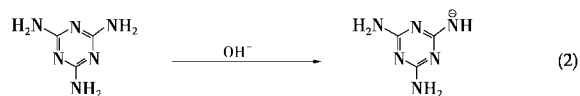
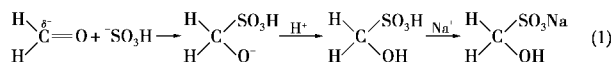


缩聚反应是在酸性介质中进行,此阶段分子上的电荷分布主要为(III)式。缩聚结束加入 NaOH 时,电荷分布主要为(I)式。由于溶液黏度和浓度都高,部分基团被大分子包埋,而影响电离平衡。当溶液温度升高和黏度降低时,分子运动加剧,被包埋的基团被释放出来,在水溶液中充分解离出  $\text{H}^+$ 。

#### 2.4 合成反应机理探讨

根据文献[12]报道,四步法的第一步羟甲基化反应的机理为:三聚氰胺分子的氨基在碱催化下,脱去一个氢,氨基带负电,而甲醛分子的羰基碳具有偏正电性,带负电的氨基加成到羰基碳原子上形成一羟、二羟或三羟甲基三聚氰胺。第二步磺化反应时亚硫酸根取代羟基,生成磺甲基三聚氰胺。

三步法与四步法合成 SMUF 树脂的不同之处在于,三步法将四步法的第 1 步羟甲基化反应和第 2 步磺化反应合为一步,即磺甲基化反应,首先甲醛和磺酸根在碱性条件下作用生成一羟甲基磺酸钠,如式(1)所示;同时三聚氰胺上的氨基脱去一个  $\text{H}^+$ ,氨基带负电,如式(2)所示;然后一羟甲基磺酸钠加成到带负电的氨基上形成磺甲基三聚氰胺,如式(3)所示。



此外还存在着三聚氰胺的羟甲基化反应。经过磺甲基化反应后,体系中存在多种单体的混和物,有羟甲脲、羟甲基三聚氰胺、磺化羟甲基脲胺等,它们在低 pH 值条件下发生复杂的缩聚反应,有羟甲基和酰胺基之间的脱水缩合和羟甲基之间脱水形成醚键等。

### 3 结语

采用三步法代替以往的四步法并以廉价的尿素代替部分价格昂贵的三聚氰胺,合成了具有高减水分散性能的磺化三聚氰胺脲醛树脂(SMUF)。各反应温度均可为  $80^\circ\text{C}$ ,磺甲基化反应条件为 pH 值  $11.0 \sim 11.5, 60\text{ min}$ ;酸性缩聚反应 pH 值  $4.5, 60 \sim 75\text{ min}$ ,碱性重整反应的 pH 值也影响树脂的分散性能,适宜的 pH 值为  $8 \sim 9$ ,这样制得的产品具有最佳性能。

#### 参考文献

- [1] 拉扎列夫 H B(苏). 工业生产中的有害物质手册(第一卷)[M]. 北京:化学工业出版社,1987. 206-209.
- [2] Pei Meishan, Wang Dujin, Hu Xianbo, et al. [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(11): 1841-1845.
- [3] Absi-halabi M, Lahalih S M, Al-khaked T. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 33(8): 2975-2984.
- [4] Su L, Qiao S, Xiao J, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(13): 3268-3271.
- [5] Hovakeemian G, Absi-Halabi M, Lahalih S M. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38(4): 727-739.
- [6] Rabbii A I. [J]. Polymer Journal, 2001, 10(3): 157-163.
- [7] 张胜民, 单松高, 曹婉俊. [J]. 建筑材料学报, 1999, 6(2): 167-170.
- [8] Absi-halabi M, Lahalih S M, Al-khaked T. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40(5-6): 741-752.
- [9] 邱学青, 易聪华, 杨东杰, 等. [J]. 现代化工, 2002, 22(6): 24-27.
- [10] Jahromi S. [J]. Polymer, 1999, 40(18): 5103-5109.
- [11] Devallencourt C, Saiter J M, Fafet A, et al. [J]. Thermochemica Acta, 1995, 259(1): 143-151.
- [12] Pasch H, Dairanieh I S, Khan Z H. [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1990, 28(8): 2063-2074. ■