

文章编号: 1674-2869(2016)03-0263-05

2,4,6-三羟甲基苯酚钠改性脲醛树脂的制备与表征

张云飞, 徐贵祥, 刘 辉, 张 桥

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:以苯酚和甲醛为原料,在强碱条件下制备中间体2,4,6-三羟甲基苯酚钠,产物经核磁氢谱得到确认;在传统三段工艺条件下(碱-酸-碱工艺),制备了不同2,4,6-三羟甲基苯酚钠/尿素(TMP/U)摩尔比的低游离甲醛释放的脲醛树脂并研究了TMP/U摩尔比对脲醛树脂的性能的影响.结果表明,随着TMP/U摩尔比的增加,脲醛树脂中的游离甲醛含量明显降低,改性树脂的粘度有所提高.当TMP/U摩尔比为1:40时,脲醛树脂的游离甲醛质量分数小于0.01%;脲醛树脂制备过程中各阶段的游离甲醛含量分析表明,TMP对脲醛树脂中游离甲醛的降低主要发生在碱性阶段和第二批尿素加入阶段后期;随着TMP/U摩尔比的增加,NH₄Cl/TMPUF体系的pH值逐渐升高.此外,改性脲醛树脂粘接胶合板的干强度和湿强度都高于参比组,改性脲醛树脂粘接胶合板的游离甲醛释放最低低于1 mg/L.

关键词: 2,4,6-三羟甲基苯酚钠;脲醛树脂;胶合强度;游离甲醛释放

中图分类号:TQ433 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.012

Preparation and Characterization of Urea Formaldehyde Resins Modified by 2, 4, 6-trimethylol Sodium Phenate

ZHANG Yunfei, XU Guixiang, LIU Hui, ZHANG Qiao

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The intermediate 2, 4, 6-trimethylol sodium phenate (TMP) was synthesized by using phenol and formaldehyde as raw materials under strong alkaline condition, and characterized by ¹H-NMR spectroscopy. In addition, series of TMP-urea-formaldehyde (TMPUF) resins with different TMP/U mole ratios were prepared under traditional three step process (alkali-acid-alkali) and their performances were explored. Results showed that the free formaldehyde concentration reduced while the viscosity of TMPUF resin increased with the increase of mole ratio of TMP/U; when the mole ratio of TMP/U was higher than 1/40, the free formaldehyde mass fraction in TMPUF resin was less than 0.01%. The analysis of the change of free formaldehyde level during each synthesis period of TMPUF resins showed that the reduction of free formaldehyde concentration mainly happened during the alkali stage and after the second addition of urea; furthermore, the pH value of NH₄Cl-TMPUF system gradually increased as the mole ratio of TMP/U rose. In addition, the dry strength and wet strength of plywood bonded by modified UF adhesives were better than those by pure UF adhesive, and the lowest value of formaldehyde emission of plywood bonded by modified UF adhesive was less than 1 mg/L.

Keywords: 2,4,6-trimethylol sodium phenate; urea formaldehyde resins; bond strength; free formaldehyde emission

1 引 言

脲醛树脂具有原料丰富易得,生产成本低,固

化快,操作性良好而且胶合强度较高等优点,是胶合板、刨花板及纤维板等人造板的主要胶黏剂^[1-2].但脲醛树脂在使用过程中存在游离甲醛释放问

收稿日期:2016-01-01

基金项目:武汉工程大学青年基金项目(K201510)

作者简介:张云飞,博士,讲师. E-mail: zyf3006@126.com

题,而甲醛已被证实有强致癌、致畸作用,危害到人们的身体健康,另外一方面,脲醛树脂产品不耐水,这些都限制了脲醛树脂在人造板领域的应用^[3-5].采用较低的甲醛/尿素(F/U)摩尔比是合成低游离甲醛释放脲醛树脂最常用的方法,但是,随着F/U摩尔比下降,脲醛树脂的粘接性能下降^[6].采用三聚氰胺、聚乙烯醇可以明显降低脲醛树脂游离甲醛释放,但是三聚氰胺、PVA用量增多,会导致酸性阶段缩聚过程中体系黏度过高,容易产生凝胶^[7].采用苯酚改性脲醛树脂也是一种合成低游离甲醛释放脲醛树脂的方法,而且利用苯酚改性脲醛树脂粘接的木板力学性能优异^[8-9],但是,文献报道的苯酚改性脲醛树脂,苯酚使用量较大,由于苯酚与甲醛的反应速率低于尿素与甲醛反应速率,因而易存在游离苯酚污染环境的问题.本文利用苯酚和甲醛在强碱性条件下反应制备产率较高的酚醛中间体TMP并利用TMP代替苯酚改性脲醛树脂,制备游离甲醛释放较低的改性脲醛树脂,并研究了TMP/U摩尔比对杨木胶合板胶合性能及游离甲醛释放的影响.

2 实验部分

2.1 实验试剂

苯酚,尿素,甲醛溶液(37%~40%,质量分数),分析纯,碳酸钠,甲酸,氢氧化钠,氯化铵,百里香酚蓝,所有试剂均为分析纯;精密pH试纸;杨木单板,尺寸为300 mm×300 mm×1 mm.

2.2 三羟甲基苯酚钠的合成

按照参考文献的合成方法^[10],往三口反应瓶中加入9.4 g苯酚、26.0 g甲醛溶液(34.66%,质量分数)、8.8 g氢氧化钠溶液(45%,质量分数),磁力搅拌,氮气保护,25℃条件下反应1 d.将反应液用异丙醇沉淀,放置冰箱陈化12 h,抽滤,用丙酮清洗2~3次,最后用真空干燥箱50℃条件下干燥24 h.产物经¹H-NMR表征,产率>80%.

2.3 脲醛树脂的合成

往带有回流冷凝管的三口烧瓶中加入120 g(34.66%,质量分数)甲醛水溶液(甲醛质量分数经滴定校准),机械搅拌,加入第一批尿素41 g,用质量分数20%NaCO₃溶液调pH至7.5~8.0,在(85±1)℃反应1 h,加入一定量的TMP并用质量分数20%甲酸溶液调节体系pH为4.5~5.0,水浴温度升至(91±1)℃待体系出现浊点时,继续反

应5 min~10 min,用20%NaCO₃溶液调pH至6.5~7.0,加入第二批尿素15.6 g,继续反应30 min~40 min,加入第三批尿素11.8 g尿素,加20%氢氧化钠溶液调节体系pH为8.0~8.5,水浴温度降低至(65±1)℃,反应30 min~40 min,降温至45℃出料.改性脲醛树脂的主要配方如表1.

表1 TMP改性脲醛树脂的配方与性能

Tab.1 Basic recipe and properties of TMP modified UF resins

number	TMP/U mole ratio	viscosity / (mPa·s)	curing time / s	pot life / h
UF	0	62.7	73	24<t<28
TMPUF-B1	1/80	90.2	81	28<t<32
TMPUF-B2	1/40	96.6	96	32<t<40
TMPUF-B3	1/20	110.5	110	40<t<48

2.4 三层胶合板压板工艺

调胶:在100 g胶中加入1.5 g氯化铵,迅速搅拌均匀备用;制备胶合板的工艺参数:双面涂胶量200 g/m²,胶黏剂涂于芯板,在1.2 MPa和130℃条件下热压4 min.

2.5 测试与表征

2.5.1 ¹H-NMR和FT-IR测试 用德国布鲁克公司DRX-400型核磁共振仪测试TMP的¹H-NMR谱图,400 MHz,重水作溶剂;用德国布鲁克公司TENSOR 27型红外光谱仪测试脲醛树脂的FT-IR谱图,测试前脲醛树脂经冷冻干燥处理,所有样品均研碎后用溴化钾压片测试.

2.5.2 改性脲醛树脂及胶合板的性质测定 改性脲醛树脂的游离甲醛含量,pH,黏度,固化时间和适用期根据GB/T-14074-2006标准进行测试;按照GB/T-17657-1999标准测定胶合板胶接强度和甲醛释放量.

3 结果与讨论

3.1 2,4,6-三羟甲基苯酚钠TMP的制备

苯酚与甲醛在强碱性条件下可以制备TMP,本文按照参考文献的方法制备TMP,图1是TMP的¹H-NMR谱图.图1中TMP的邻羟甲基亚甲基(o-CH₂OH)的氢,苯环间位(=CH-)的氢和对位羟甲基中亚甲基(p-CH₂OH)的氢的化学位移分别为在(4.5~4.9),7.0和4.3.

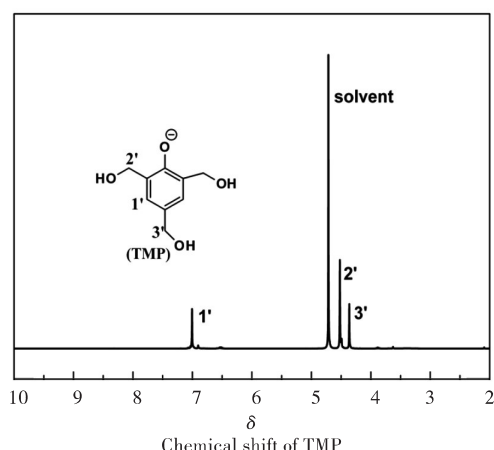


图1 TMP的氢谱

Fig. 1 ^1H -NMR of TMP

3.2 脲醛树脂的红外表征

图2是TMP改性及未改性脲醛树脂的红外谱图.如图,3 700 cm^{-1} ~ 3 100 cm^{-1} 范围内的宽的吸收峰归属为脲醛树脂中羟甲基及亚氨基的伸缩振动峰;2 890 cm^{-1} 和2 957 cm^{-1} 归属为脲醛树脂中亚甲基的对称和不对称伸缩振动峰;1 660 cm^{-1} 和1 548 cm^{-1} 是酰胺I带和酰胺II带的吸收峰,C—N吸收峰位于1 240 cm^{-1} 及C—O伸缩振动峰位于1 010 cm^{-1} . TMP改性及改性的脲醛树脂的红外谱图差别不大.

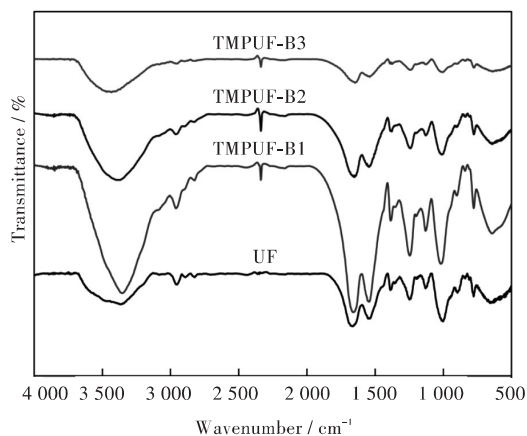


图2 TMP改性脲醛树脂的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of TMP modified UF resins

3.3 TMP/U摩尔比对脲醛树脂游离甲醛的影响

TMP作为一种酚醛中间体,是苯酚与甲醛充分反应的产物,采用TMP代替苯酚可以降低苯酚改性脲醛树脂的游离苯酚对环境的污染,另外一方面,将苯基基团引入脲醛树脂结构中可以降低

脲醛树脂中游离甲醛的含量. TMP/U的摩尔比对脲醛树脂游离甲醛含量的影响如图3所示.由图3可以看出, TMP对脲醛树脂中游离甲醛的降低有明显的效果,且TMP用量越大,树脂游离甲醛含量越低.当TMP/U摩尔比为1:40时,脲醛树脂的游离甲醛质量分数降低至0.01%以下.因而使用较少的TMP即可起到明显的降低脲醛树脂的游离甲醛含量的效果.

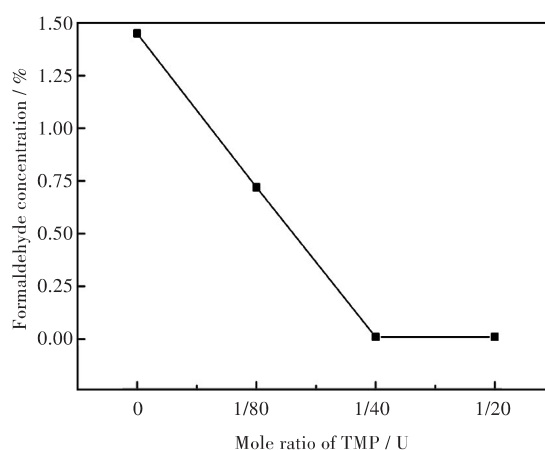


图3 TMP/U摩尔比对UF游离甲醛含量的影响

Fig. 3 Effect of mole ratio of TMP/U on the concentration of free formaldehyde of UF resins

3.4 脲醛树脂合成时各阶段游离甲醛含量的变化

研究脲醛树脂合成时各阶段游离甲醛含量的变化情况可以了解整个脲醛树脂制备过程中降低游离甲醛的几个主要步骤,图4是UF和TMPUF-B2在制备时各阶段游离甲醛含量的变化情况,由图4可以看出,碱性阶段是降低体系甲醛含量的最主要阶段,这一阶段主要是尿素与甲醛加成反应生成单羟甲基脲、二羟甲基脲等小分子化合物;酸性阶段体系甲醛含量的降低并不明显,该阶段主要是羟甲基(—CH₂OH)与氨基(—NH₂)以及亚氨基(—NH—)之间脱水缩聚,生成亚甲基(—CH₂—)键,即亚甲基化反应;第二批尿素结束阶段,甲醛又有一定程度的降低,TMPUF-B2的游离甲醛降低程度比UF的游离甲醛降低程度明显,这可能是由于在脲醛树脂结构中引入苯酚基团,增大了脲醛树脂结构中氨基(—NH₂)以及亚氨基(—NH—)与甲醛的反应程度;第三批尿素主要是作为甲醛扑捉剂,在最后碱性保温阶段进一步降低体系的游离甲醛.

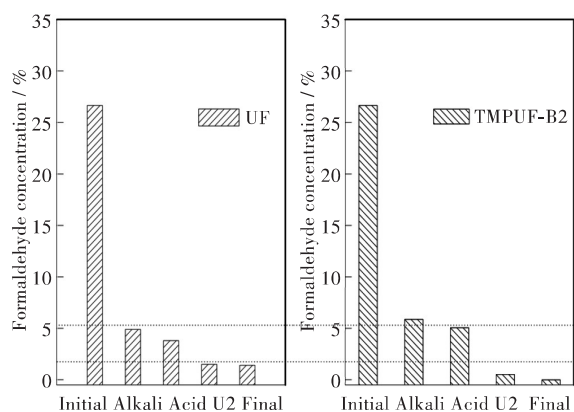


图4 UF及TMPUF-B2制备过程中游离甲醛含量的变化

Fig. 4 Variation of the free formaldehyde concentration during the preparation process of UF and TMPUF-B2

3.5 TMP/U 摩尔比对脲醛树脂黏度的影响

脲醛树脂酸性阶段缩聚成具有一定分子量的聚合物是脲醛树脂黏度上升的主要原因,后期第二批尿素与第三批尿素的加入有助于降低脲醛树脂聚合物分子链的氢键相互作用,可以起到降低脲醛树脂的黏度的作用. 本文考察了TMP/U摩尔比对脲醛树脂黏度的影响,实验结果见表1. 在相同的制备条件下,脲醛树脂的黏度随TMP/U摩尔比的增加而呈上升趋势. 这主要是由于TMP作为一种交联剂增加了脲醛树脂的交联结构,增大了树脂的黏度. 因而在使用TMP作为脲醛树脂改性剂时,要考虑到改性脲醛树脂酸性阶段的缩合程度,防止黏度过大而出现凝胶.

3.6 氯化铵对不同TMP/U摩尔比脲醛树脂胶黏剂pH的影响

研究固化剂对改性脲醛树脂胶黏剂pH的影响有助于了解TMP改性脲醛树脂在相同的固化条

件下的固化速率情况. 本文考察了氯化铵对不同TMP/U摩尔比脲醛树脂胶黏剂的pH的影响,实验结果见图5. 在相同的氯化铵用量条件下,脲醛树脂的pH随TMP/U摩尔比的增加而呈上升趋势. 这可以解释为当改性脲醛树脂的游离甲醛含量较低时,氯化铵与游离甲醛反应生成的酸也较少. 从图5还可以看出,随着时间的增加,氯化铵对脲醛树脂pH的变化随TMP/U摩尔比的增加而变得比较缓和. 由此可以得出,TMP/U摩尔比的增加有利于降低脲醛树脂的固化速率,提高脲醛树脂的适用期. 从表1实验结果可以看出,随着TMP/U摩尔比的增加,脲醛树脂的固化时间和适用期也呈增加趋势,与脲醛树脂体系pH的变化趋势一致.

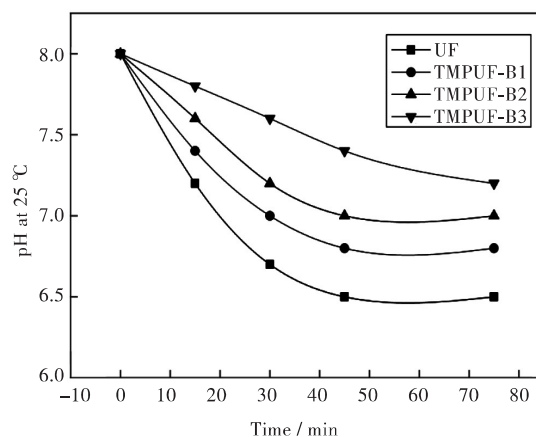


图5 氯化铵对TMP改性脲醛树脂的pH的影响

Fig. 5 Effect of NH_4Cl on the pH of TMP modified UF resins

3.7 胶合板的性能

表2为改性脲醛树脂粘接胶合板的性能. 从表2可以看出,改性脲醛树脂粘接胶合板的干强度和湿强度都高于参比组,改性脲醛树脂粘接胶合板的游离甲醛释放最低低于1 mg/L.

表2 TMP改性脲醛树脂粘接胶合板的性能

Tab. 2 Performances of plywood with TMP modified UF resins

number	dry bond strength /MPa	wet bond strength /MPa	formaldehyde emission /(mg/L)
UF	1.52	1.38	1.54
TMPUF-B1	1.64	1.45	1.27
TMPUF-B2	1.76	1.68	0.98
TMPUF-B3	1.72	1.64	0.96

4 结 语

以苯酚和甲醛为原料,在强碱性条件下制备酚醛中间体2,4,6-三羟甲基苯酚钠并用它制备了

不同2,4,6-三羟甲基苯酚钠/尿素(TMP/U)摩尔比的低游离甲醛释放的脲醛树脂. 实验结果表明,随着TMP/U摩尔比的增加,脲醛树脂中的游离甲醛含量降低. 当TMP/U摩尔比为1:40时,脲醛树脂

的游离甲醛质量分数降低至0.01%以下;树脂的黏度随着TMP/U摩尔比的增加有一定的提高,但增加不明显.脲醛树脂制备过程中各阶段的游离甲醛含量分析表明,TMP对脲醛树脂中游离甲醛的降低主要发生在第二批尿素加入阶段后期;随TMP/U摩尔比的增加,氯化铵-脲醛树脂体系的pH值呈上升趋势,脲醛树脂的固化时间及适用期相应的变慢和延长;改性脲醛树脂粘接胶合板的干强度和湿强度都高于参比组,改性脲醛树脂粘接胶合板的游离甲醛释放最低低于1 mg/L.

参考文献:

- [1] AYRILMIS N, LEEYK, KWON J H, et al. Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose [J]. *Building and environment*, 2016, 97: 82-87.
- [2] KHAZAEIAN A, ASHORI A, DIZAJ M Y. Suitability of sorghum stalk fibers for production of particleboard [J]. *Carbohydrate polymers*, 2015, 120:15-21.
- [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 (2): 128-130.
- LU Y, MA P P, WU S S, et al. Preparation of urea formaldehyde resin with micro-content of free formaldehyde [J]. *Polymer materials science & engineering*, 2013 (2): 128-130.
- [4] 荣磊, 顾继友, 谭海彦, 等. 多羟甲基苯酚钠改性脲醛树脂的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2010 (9): 37-41.
- RONG L, GU J Y, TAN H Y, et al. Study on urea formaldehyde resin modified by multi-hydroxymethyl phenol [J]. *China adhesives*, 2010 (9): 37-41.
- [5] COSTA N A, MARTINS D, PEREIRA J, et al. ¹³C NMR study of presence of uron structures in amino adhesives and relation with wood-based panels performance [J]. *Journal of applied polymer science*, 2013, 130 (6): 4500-4507.
- [6] BORAN S, USTA M, GUMUSKAYA E. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin [J]. *International journal of adhesion & adhesives*, 2011, 31(7): 674-678.
- [7] ZANETTI M, PIZZI A. Low addition of melamine salts for improved melamine-urea-formaldehyde adhesive water resistance [J]. *Journal of applied polymer science*, 2003, 88(2): 287-292.
- [8] HOONG YB, PIZZI A, CHUAH L A, et al. Phenol urea formaldehyde resin copolymer synthesis and its influence on Elaeis palm trunk plywood mechanical performance evaluated by ¹³C-NMR and MALDI-TOF mass spectrometry [J]. *International journal of adhesion & adhesives*, 2015, 63: 117-123.
- [9] CANDAN Z, AKBULUT T. Nano-engineered plywood panels: Performance properties [J]. *Composites part b-engineering*, 2014, 64: 155-161.
- [10] TOMITA B, HSE CY. Phenol urea formaldehyde (PUF) co-condensed wood adhesives [J]. *International journal of adhesion & adhesives*, 1998, 18: 69-79.

本文编辑:龚晓宁