

文章编号:1674-2869(2008)04-0012-03

脲醛-三聚氰胺甲醛复合树脂胶粘剂的研制

官仕龙,李代华,刘攀攀,胡 风

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以尿素、三聚氰胺、甲醛为原料合成了一种游离甲醛含量较低、耐水性能优良的脲醛-三聚氰胺甲醛复合树脂胶粘剂。研究了原料配比、加料方式、加料时间、pH值、反应时间、反应温度对产物中游离甲醛含量的影响,测定了产物的性能。结果发现,当 $n_{\text{甲醛}}:n_{\text{尿素}}:n_{\text{三聚氰胺}}=1.8:1:0.35$,温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9.5$ 时,所合成的树脂游离甲醛含量较低,耐水性能优良。

关键词:脲醛树脂;木用胶粘剂;游离甲醛;环保;三聚氰胺

中图分类号: TQ323.3 **文献标识码:** A

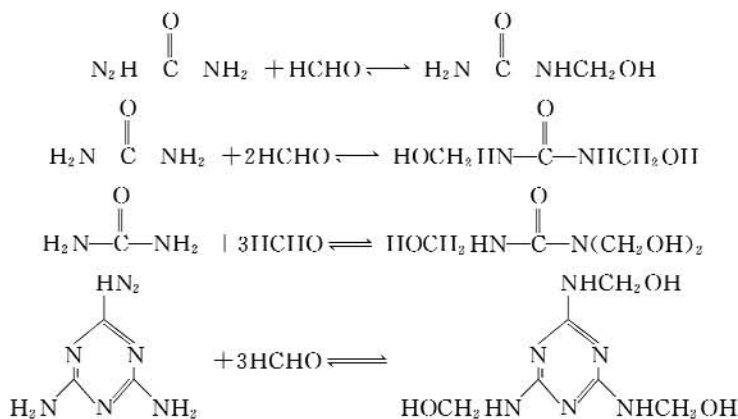
0 引 言

脲醛树脂胶粘剂(UF)是一种开发应用较早的热固性高分子胶粘剂,由于其原料易得、成本低、生产工艺简单、粘接强度高,被广泛应用于木材加工、胶合板等行业。在木材胶粘剂中至今仍有80%以上的木质人造板使用脲醛胶作为胶粘剂^[1]。但脲醛树脂胶粘剂固化物脆性大、机械强度不高、防潮性不好;尤其在多雨潮湿的南方,此类胶合板使用效果较差,需要多方进行改性^[2~3]。

三聚氰胺是一种反应活性比尿素高得多的多

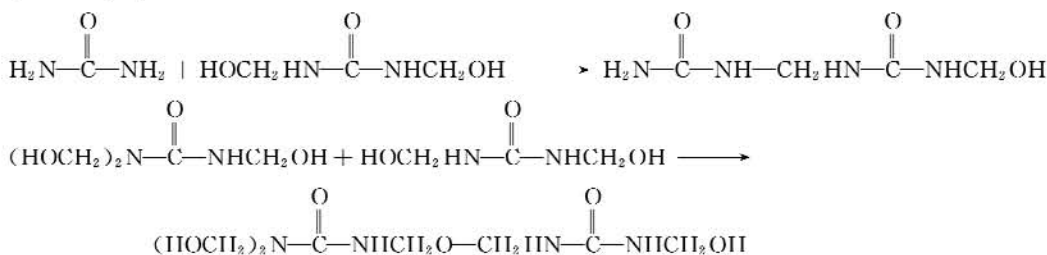
氨基化合物,由三聚氰胺与甲醛合成的三聚氰胺甲醛树脂性能比脲醛树脂更为优越,其突出的优良性在于固化物的耐水性能优异,游离甲醛含量低。但三聚氰胺价格较贵,为了降低成本,本研究合成了一种耐水性能优异,游离甲醛含量较低的脲醛-三聚氰胺甲醛复合树脂胶粘剂。反应分两阶段进行:

第一阶段在弱碱性条件下,尿素、三聚氰胺分别与甲醛发生加成反应,生成羟甲基脲衍生物和羟甲基三聚氰胺衍生物,此过程为可逆过程:



第二阶段在弱酸性条件下,羟甲基脲衍生物与羟甲基三聚氰胺衍生物彼此间发生氨基与羟

基、羟基与羟基之间的缩合反应:



收稿日期:2007-12-12

作者简介:官仕龙(1963-),男,江西临川人,副教授,博士生。研究方向:环保型水性涂料、环保型水性胶粘剂以及其它精细化学品的开发。



1 实验部分

1.1 仪器与药品

尿素,分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产;甲醛,质量分数为0.37,分析纯,由天津市科密欧化学试剂有限公司生产;三聚氰胺,化学纯,由天津市博迪化工有限公司生产;氯化铵,分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产;质量分数为0.001混合指示剂(由两份质量分数为0.001甲基红乙醇溶液与一份质量分数为0.001亚甲基蓝乙醇溶液混合);盐酸,分析纯,由武汉市亚泰化工试剂有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,由武汉宏大化学试剂厂生产。

NDJ 1型旋转式粘度计,宁波天平仪器厂生产。

1.2 合成过程

在装有搅拌器、冷凝器、温度计的250 mL三口烧瓶中,加入32.5 g质量分数为0.37的甲醛(0.4 mol),加入第一批尿素,其用量为尿素总用量的2/5,搅拌溶解,用质量分数为0.10的氢氧化钠溶液调节溶液至一定pH值,在设定的温度反应一定时间 t 后,加入第二批尿素,其用量为尿素总用量的3/10,恒温反应一定时间 t 后,再加入设定量的第一批三聚氰胺,恒温反应一定时间 t 后,加入第三批尿素,其用量为总用量的3/10,用1 mol/L的盐酸调节溶液pH至5.5,继续恒温反应,当胶液滴入清水中呈白色雾状且不散开后,立即用NaOH溶液调胶液pH至8.5,最后加入设定量的第二批三聚氰胺,反应10 min左右,降温出料。合成过程中,根据需要,取样分析产品中游离甲醛含量。

1.3 产品中游离甲醛含量的测定

产品中游离甲醛含量按文献[4]测定。

2 结果与讨论

2.1 甲醛与尿素摩尔比的确定

从理论上分析,甲醛的官能度为2,尿素的官能度为4,甲醛与尿素反应的化学计量为2,因此,在无其他反应性物质存在时,甲醛与尿素的摩尔比(F/U)最多不能超过2,否则甲醛过量,产品中必然含过量的游离甲醛。而另一方面,当甲醛与尿素的摩尔比接近1时,只能生成线型的脲醛树脂,



此时产品几乎没有粘接性能。

甲醛与尿素摩尔比是脲醛树脂粘接强度和游离甲醛释放量的重要影响因素。此摩尔比高,粘接性能好,但游离甲醛含量高;而随着体系中甲醛用量减少,游离甲醛含量迅速降低,但当摩尔比小于1.5时,游离甲醛含量降低得比较缓慢,同时,随着摩尔比的降低,树脂聚合终点难以控制,固化时间较长,贮存稳定性差,板材力学性能下降^[5]。因此,应根据实际情况灵活调节,选择最佳摩尔比。为合成高粘接性能的树脂产品,本文确定甲醛与尿素摩尔比(F/U)为1.8。

2.2 反应温度、反应时间以及pH值对游离甲醛含量的影响

在F/U=1.8的前提下,尿素分3次加料,研究在不同温度(85℃,95℃)、不同pH(8.5,9.5)下,第一次加料的反应时间 t (30 min,60 min)对游离甲醛含量的影响,结果如表1所示。

表1 反应温度、反应时间以及pH值对游离甲醛含量的影响

Table 1 Influence of reaction temperature, reaction time and pH on the free formaldehyde content

温度/℃	pH	反应时间 t /min	游离甲醛含量/%
85	8.5	30	13.7
		60	12.3
	9.5	30	12.9
		60	11.5
	8.5	30	12.4
		60	10.3
95	9.5	30	9.6
		60	10.9

由表1可以得出,在反应温度为85℃时,同一pH下, $t=60$ min时的游离甲醛含量比 $t=30$ min时的稍低;对于同一反应时间,pH=9.5时游离甲醛含量比pH=8.5时游离甲醛含量低,这说明,在温度为85℃时,适当增大溶液pH,适当延长反应时间,有利于降低游离甲醛含量,但pH过高,将有可能导致甲醛发生康扎尼罗反应。当反应温度为95℃,在pH=8.5时游离甲醛含量的变化情况与反应温度为85℃时基本一致,但pH=9.5时, $t=60$ min时的游离甲醛含量比 $t=30$ min时反而高,这说明,在95℃时,在稍高的pH下,延长反应时间,有可能导致羟甲基脲分解。从表1还可以得出,同一条件下,温度高时,反应速度加快。由于温度高、pH稍大时,有可能发生羟甲基脲的

逆向分解,确定反应温度为 85 ℃,pH=9.5,加料间隔反应时间 t 为 30 min.

2.3 三聚氰胺用量对游离甲醛含量的影响

在 $F/U=1.8$,反应温度为 85 ℃,pH=9.5,加料间隔反应时间 t 为 30 min 的前提下,考察三聚氰胺的用量对产品中游离甲醛含量的影响.为设定三聚氰胺的最少用量,在加入三聚氰胺前,先测定了反应物的游离甲醛含量,并按甲醛和三聚氰胺的物质的量之比为 3:1,推算三聚氰胺的最少用量,结果如表 2 所示.

表 2 三聚氰胺用量对游离甲醛的影响

Table 2 Influence of the melamine dosage on the free formaldehyde content

$m_{\text{三聚氰胺}}/m_{\text{尿素}}$			游离甲醛含量 %
第一批	第二批	总用量	
0.057	0	0.057	2.99
0.114	0	0.114	2.54
0.172	0	0.172	1.81
0.229	0	0.229	1.56
0.287	0	0.287	1.47
0.34	0	0.034	1.25
0.104	0.104	0.208	1.18
0.156	0.156	0.312	0.83
0.208	0.208	0.416	0.64
0.26	0.26	0.52	0.51
0.312	0.312	0.624	0.37
0.364	0.364	0.728	0.26

由表 2 可知,随着三聚氰胺用量的增大,产品中游离甲醛含量开始时下降较快,随后下降较缓,且三聚氰胺分二次加料要比一次加料效果好.从降低游离甲醛含量以及成本效益考虑,三聚氰胺总用量以 $m_{\text{三聚氰胺}}/m_{\text{尿素}}=0.728$ 为宜,且分二次加料,每次加料量为其总用量的 1/2.即尿素、三聚氰胺、甲醛的投料量以 $n_{\text{甲醛}}:n_{\text{尿素}}:n_{\text{三聚氰胺}}=1.8:1:0.35$ 为宜,此时,产品中游离甲醛质量百分比含量为 0.26%.

2.4 树脂的耐水性能

用自制的复合树脂压制 2 层杉木板.固化剂为 NH_4Cl ,加入量为总胶量的 0.5%;单板规格:

30 mm×20 mm×10 mm;施胶量:(双面)300 g/m²;压板温度:110 ℃;压板时间:4 min;压板压力:0.8~1.0 MPa.

室温下,将粘接好的杨木板置于水中浸泡,发现 3 个月不开胶,且仍保持较好的粘接强度,证明用本方案合成的树脂耐水性能优良.

2.5 树脂的主要质量指标

产品的外观为白色粘稠状液体,pH=8.0~8.5,固体含量为 48.00%~55.00%,游离甲醛含量≤0.3%,产品的粘度为 148.0 mPa·s,适用期≥20 d.

3 结 语

研究了尿素和三聚氰胺用量、加料方式、反应温度、反应时间以及溶液 pH 值对树脂中游离甲醛含量的影响,较适宜的工艺条件为: $n_{\text{甲醛}}:n_{\text{尿素}}:n_{\text{三聚氰胺}}=1.8:1:0.35$,尿素分三次加料,三聚氰胺分二次加料,反应温度为 85 ℃,pH 为 9.5,加料间隔反应时间为 30 min.在此工艺条件下合成的复合树脂游离甲醛含量较低,固含量和黏度适中,适用期较长,粘接性能好,耐水性优异,用所制得的树脂粘接木板,置于水中浸泡,三个月不开胶,且仍保留较强的粘接强度.

参考文献:

- [1] 唐星华.木材用胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2002:35-38,60-61.
- [2] 郭嘉,郑治超,舒伟.绿色环保型脲醛树脂胶粘剂的研究与展望[J].中国胶粘剂,2006,15(2):40-44.
- [3] 吴小桥.脲醛树脂的制备及改性[J].人造板通讯,2003,(9):6-9.
- [4] 李东光.脲醛树脂胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2002:378-379.
- [5] 向前,张洪志,田学文.降低脲醛树脂人造板甲醛释放量的方法[J].人造板通讯,2003,(8):9-11.

(下转第 19 页)

Determination of the best prestressed level to reinforced concrete beams strengthened with prestressed carbon fiber reinforced polymer

ZHUANG Yun

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Whether resisting crack or reducing the normal state of the crack width and the deflection or delaying the yield of reinforced or increasing member ultimate capacity, the strengthening effect of prestressed CFRP sheets contrasting with non-prestressed-CFRP-sheets is obvious, The value of Prestressed level directly affects the mechanical properties of components . Based on the existing domestic and international experimental studying on primary and secondary load for RC beam is strengthened with prestressed CFRP sheet. This paper analyze the best value of prestress level and propose CFRP Prestressed best level which is about $60\% \epsilon_{cu}$.

Key words: prestress level; prestressed CFRP sheets; strengthening; C program; the calculations of numerical simulation

本文编辑:张 瑞



(上接第 14 页)

Synthesis of urea-formaldehyde/melamine-formaldehyde composite resin adhesive

GUAN Shi-long, LI Dai-hua, LIU Pan-pan, HU Feng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A urea-formaldehyde/melamine-formaldehyde composite resin adhesive with low free formaldehyde content and excellent water proof ability was synthesized by using urea, formaldehyde and melamine as the materials. The influence of the dosage of urea, the dosage of melamine, reaction temperature, reaction time and pH value on the free formaldehyde content was studied, and the properties of the product were investigated. The result showed when $n(\text{formaldehyde}) : n(\text{urea}) : n(\text{melamine}) = 1.8 : 1 : 0.3$, under the reaction temperature of $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ and pH value of 8.5, the synthesized product had the characteristics of low free formaldehyde content and excellent water-proof ability.

Key words: urea-formaldehyde resin; wood adhesive; free formaldehyde content; environment protection; melamine

本文编辑:张 瑞