

三羟甲基丙烷交联改性脲醛树脂研究

梁坚坤 吴志刚*

(凯里学院 贵州凯里 556011)

摘要: 本研究采用三羟甲基丙烷改性脲醛树脂,旨在通过添加三羟甲基丙烷与脲醛树脂反应产生交联网状结构,提高脲醛树脂的耐水性以及力学性能。

关键词: 三羟甲基丙烷; 交联; 脲醛树脂

Study on cross-linked urea-formaldehyde resin with trimethylolpropane

Liang Jiankun Wu Zhigang

(Kaili University, Guizhou Kaili 556011)

Abstract: This study uses trimethylolpropane to modify urea formaldehyde resin, aiming to improve the water resistance and mechanical properties of the urea formaldehyde resin by adding trimethylolpropane to react with the resin to form a cross-linked network structure.

Keywords: Trimethylolpropane; Crosslinking; Urea formaldehyde resin

脲醛树脂(UF)胶粘剂是由尿素和甲醛采用“碱-酸-碱”工艺合成的一种热固性氨基树脂胶黏剂,在木材胶接领域中占据重要的地位^[1]。但UF存在耐水性差和甲醛释放等问题。目前,制备出具有优良耐水性,游离甲醛含量低的脲醛树脂是脲醛树脂的重要研究方向。最常见的改进方法是合成树脂时降低尿素甲醛(F/U)摩尔比,但随着尿素甲醛(F/U)摩尔比的降低,会使树脂的力学性能下降^[2],故提出了添加改性剂改性脲醛树脂的方法。

三羟甲基丙烷(TMP)是一种稳定的三元醇,白色或无色的晶体。分子结构中含有丰富的羟甲基,故具有类似于甘油的多元醇的性质,能与有机酸反应。主要用于醇酸树脂、聚氨酯、不饱和树脂、聚酯树脂、涂料等领域^[3]。TMP能与甲醛发生缩合反应,吸附一部分游离甲醛;且TMP能与反应中的中间产物发生交联反应,促进缩聚阶段的反应,使反应物中的甲醛进一步反应,减少游离的甲醛量。本研究采用三羟甲基丙烷改性脲醛树脂,旨在利用三羟甲基丙烷提高UF的耐水、耐老化等性能。三羟甲基丙烷被分别添加到脲醛树脂合成的“碱-酸-碱”三个阶段中,研究了不同阶段添加TMP以及不同添加量对脲醛树脂性能的影响。为后期探索TMP改性交联UF体系提供一定的理论数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲醛(37%),分析纯,成都市金山化学试剂有限公司生产;尿素,分析纯天津市汇源化工有限公司生产;三羟甲基丙烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氯化铵,氢氧化钠,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司生产。

红外光谱仪,Varian 1000,美国瓦里安技术有限公司生产;差示扫描热量仪,204F1,德国耐驰仪器生产;单层平板硫化机,XLB-500×500×2,上海橡胶机械有限公司生产;万能力学试验机,AG-50 KN,日本岛津技术有限公司生产;数字粘度计,NDJ79B,上海市昌吉地质仪器有限公司生产;冷冻干燥机,LGJ-25C,北京科学仪器厂生产。

1.2 三羟甲基丙烷改性脲醛树脂胶黏剂制备

采用碱-酸-碱工艺制备三羟甲基丙烷改性脲醛树脂胶黏剂,甲醛与尿素摩尔比为1.4。称取尿素102g按12:4:1质量比三份,按顺序分三次加入反应釜中称取37%的甲醛溶液198g平均分成两批加入反应釜中。向反应釜中加入第一份甲醛溶液和第一份尿素,水浴加热至80℃-90℃,用20%NaOH调节pH至8-9,反应30min。加入第二份甲醛溶液,用10%NH₄Cl溶液将pH调至5.1-5.5,在90℃的水浴温度中反应15min,加入第二份尿素,反应至出现反应终点。用20%NaOH调节pH至8-9,调节反应温度至75℃,加入第三份

尿素,反应30min。三羟甲基丙烷作为变量在不同的阶段加入,设置一组对照组,具体添加量如表1所示:

表1 三羟甲基丙烷添加量

编号	碱一阶段 添加量/g	酸性阶段 添加量/g	碱二阶段 添加量/g
1	3.6	0	0
2	7.2	0	0
3	0	3.6	0
4	0	7.2	0
5	0	0	3.6
6	0	0	7.2
7	0	0	0

1.3 测试与表征

1.3.1 基本性能测试

参照GB/T14074-2017测量胶黏剂的固含量、粘度、游离甲醛含量。

在实验室制备350mm×310mm×10mm单层刨花板,施胶量为刨花固体含量的10%。参照GB/T17657-2013测试刨花板的干状内结合强度、24h吸水厚度膨胀率、静曲强度、弹性模量等。

1.3.2 FT-IR 测试

采用红外光谱仪对试验样品进行红外测试,波数范围为400-4000cm⁻¹,分辨率为4cm⁻¹,扫描累加次数64次。

1.3.3 DSC 测试

取少量样品经冷冻后在冷冻干燥机中处理12h,称取冷冻干燥处理后的样品5-10mg于坩埚中,放入DSC测试炉进行DSC分析。高纯N₂做保护气,温度范围为40℃-250℃,升温速率为15K/min。

2 结果与分析

2.1 胶黏剂的基本性能

如表2所示,1-6组为实验组,第7组为对照组。添加TMP改性脲醛树脂生成交联网状大分子树脂,粘度有所增加;随着添加量的增加固含量也随之在增加。

表2 TMP改性脲醛树脂基本性能

试验编号	粘度/mPa.s	固含量/%
1	236.21	49.36
2	251.64	50.17
3	226.45	49.54
4	249.37	50.62
5	228.33	49.73

6	256.42	51.08
7	196.86	47.50

从表 3 可以看出, 添加 TMP 改性脲醛树脂制备的刨花板对比未改性脲醛树脂制备的刨花板, 其力学性能得到明显的提高, 说明 TMP 对于 UF 体系的胶合强度有明显效果。同一添加量情况下, 在酸性阶段添加 TMP, 刨花板力学性能提高明显; 在同一阶段不同添加量情况下, TMP 添加量为 7.2g (占尿素质量 7%) 的实验组比添加量为 3.6g (占尿素质量 3.5%) 的实验组各项性能更好。实验证明, 通过添加 TMP 改性脲醛树脂, 能够提高脲醛树脂的静曲强度、弹性模量、内结合强度等。原因在于 TMP 具有多羟基基团, 在树脂合成过程中可参与缩聚反应, 提高树脂内聚力, 在后期热压过程中, 多羟基基团可以木材界面的纤维素、半纤维素发生有效胶合, 提高最终刨花板的内结合强度。

表 3 刨花板的力学性能

试验编号	静曲强度 /MPa	弹性模量 /MPa	内结合强度 /MPa	24h 吸水厚度膨胀率/%
1	12.9	2140	0.72	14.56
2	15.1	2650	0.82	13.55
3	16.9	2230	0.94	13.91
4	18.9	2850	1.26	12.29
5	14.5	2140	0.86	15.93
6	16.2	2670	0.92	13.67
7	10.4	1910	0.56	19.31

通过比较实验组与对照组的吸水厚度膨胀率发现, 添加 TMP 能明显降低刨花板的吸水厚度膨胀率。在酸性阶段添加效果优于碱性阶段, 且添加量为 7.2g 时板材吸水厚度膨胀率低于添加量为 3.6g 的实验组, 说明 TMP 的加入会使改性树脂的耐水性会有所提高。从数据上可得出 TMP 的加入使得吸水厚度膨胀率降低达到 30%, 效果很明显。原因在于 TMP 的支链化羟基可形成三维的致密结构, 一定程度上阻碍水分子的进入, 且 TMP 的游离丙烷基团也是疏水基团可屏蔽水分子进入。

2.3 树脂游离甲醛含量测定

表 4 TMP 改性脲醛树脂的游离甲醛含量

序号	三羟甲基丙烷添加量/g	游离甲醛含量/%
3	3.6	5.69
4	7.2	5.73
7	0	6.92

对酸性阶段添加三羟甲基丙烷改性脲醛树脂进行的游离甲醛含量测定结果, 可以看出, 添加三羟甲基丙烷能够明显减少树脂中游离甲醛的含量。从侧面反映出三羟甲基丙烷参与了体系反应, 吸收了部分游离甲醛。由于是初级树脂其反应程度有限, TMP 对于体系甲醛的减少幅度有限, 在后期热压的过程中由于羟甲基参与反应的程度大大提高而使得降低甲醛的效果会更加明显。

2.4 FT-IR 分析

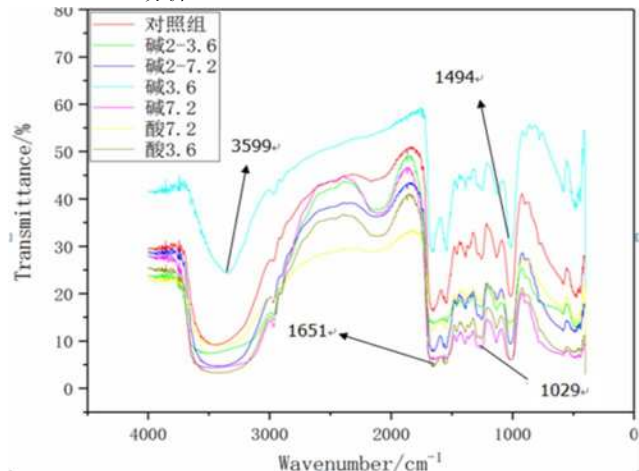


图 1 TMP 改性脲醛树脂傅里叶变换红外光谱分析图
采用红外光谱分析脲醛树脂经 TMP 改性前后官能团的变化,

结果如图 1 所示。3200cm⁻¹~3600cm⁻¹波数区间的峰值主要表现为仲酰胺特征峰, 3599cm⁻¹处的特征峰归属于 N-H 和 O-H 伸缩振动峰, 由于初期脲醛树脂中酰胺基和羟甲基上的活泼氢原子大多数已经被反应, 因此特征峰趋于平缓而且峰的形状强而宽。酰胺基团的特征峰值主要表现在低波数区间范围内。酰胺 I 带特征峰出现在 1651cm⁻¹处, 其归因于羰基的伸缩振动; 酰胺 II 带特征峰出现在 1494cm⁻¹处, 来源于 N-H 键面的内弯曲振动与 C-N 键伸缩振动的耦合, 其中 N-H 键面的内弯曲振动成分较高; 酰胺 III 带特征峰在 1029cm⁻¹处, 来源于 N-H 键面内弯曲振动、C-N 键伸缩振动与 O-H 键变形振动的耦合, 主要表现为 C-N 键伸缩振动。但由于 TMP 参与的反应没有新的特征基团出现, 在红外光谱中并未明显观察到特征峰。

2.5 DSC 分析

利用 DSC 对脲醛树脂进行测试, 分析 TMP 对脲醛树脂固化过程中固化温度的影响, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 脲醛树脂的固化过程是一个典型的放热反应过程。改性前脲醛树脂的放热峰温度为 119.4℃, 而实验组曲线的放热峰温度分别为 131.3℃、135.1℃、128.5℃、142.2℃、131.7℃和 134.9℃。与没有改性的脲醛树脂相比, 三羟甲基丙烷改性脲醛树脂的放热峰值温度都有所升高, 说明改性后脲醛树脂储存热稳定性提高。同时从图中可以看出同一阶段添加 7.2gTMP (占尿素质量 7%) 的固化峰值高于添加量为 3.6g (占尿素质量 3.5%) 的实验组, 且酸性阶段添加 7.2gTMP 改性脲醛树脂的固化峰值最高。原因在于 TMP 参与脲醛树脂体系反应形成较为稳固的三维网状结构。

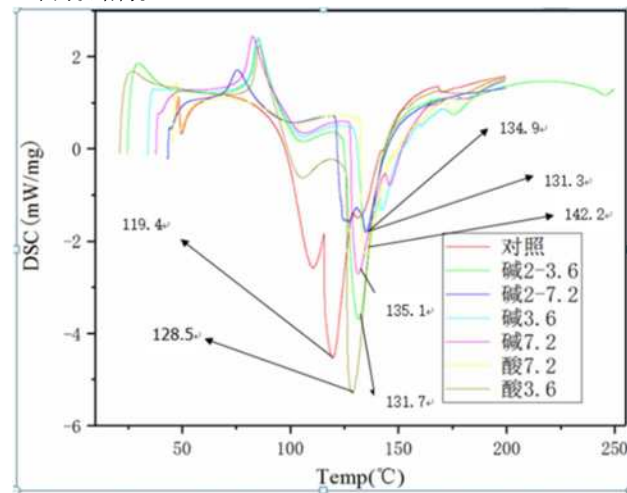


图 2 TMP 改性脲醛树脂 DSC 图谱

3 结论

研究结果显示, TMP 用于改性脲醛树脂能够提高脲醛树脂胶黏剂的耐水性, 降低游离甲醛含量, 提高板材的应用价值; 应用 TMP 改性脲醛树脂胶黏剂制备的刨花板性能也优于未改性胶黏剂制备的刨花板, 达到较好的使用效果。

酸性缩聚阶段添加 TMP 使脲醛树脂性能最佳, 并且添加量占尿素质量 7%时, 其力学性能和耐水性能有着显著提高。TMP 是一种优良的改性剂, 用于改性脲醛树脂能够提高脲醛树脂的力学性能, 提高脲醛树脂耐水性, 降低游离甲醛含量。

参考文献:

- [1]吴馨姝,周吓星,汤艳华,吴耀飞,马承林.脲醛树脂胶黏剂低毒化研究现状[J].化学与黏合,2018,40(05):367-369+382.
- [2]俞丽珍,孙才,周健,龚颖,刘璇.脲醛树脂木材胶黏剂的改性研究[J].新型建筑材料,2013,40(01):30-33+51.
- [3]饶辉凯,赵冬炎,孙福利,孙红珍,张庆民.三羟甲基丙烷废水厌氧生物毒性试验研究[J].石油化工安全环保技术,2019,35(04):67-70.
- [4]赵东风,王守庆.三羟甲基丙烷的制备及衍生物的应用[J].天津化工,2000(05):33-34.

项目资助: 黔科合基础[2020]1Y128; 黔林科合 [2020]C14 号, 凯里学院“工科做实”专项课题 2020gkz01。