

木质素磺酸钠预聚体改性脲醛树脂研究

叶 俊 李 星 刘海春 邱 藤 李效玉

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要 脲醛树脂(UF)胶粘剂的胶合强度高、价格低廉,在木材加工业应用广泛,但是 UF 化学结构不稳定,在使用过程中会不断释放出甲醛,危害环境。以造纸行业的废弃物——木质素磺酸钠为原料,通过纯化-活化-预聚的工艺,合成了一种新型木质素磺酸钠预聚体。该预聚体结构中的多个胺基可与脲醛树脂中的羟甲基和游离甲醛反应,改善了 UF 不稳定结构,减少了甲醛来源,同时可以提升树脂的胶合强度。使用上述预聚体改性的 UF 胶粘剂制备的胶合板粘结强度高,甲醛释放量达到 E₀ 级标准,小于 0.5mg/L。

关键词 脲醛树脂,木质素,预聚体,甲醛释放

Modification of urea-formaldehyde by sodium lignosulfonate prepolymer

Ye Jun Li Xing Liu Haichun Qiu Teng Li Xiaoyu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

Abstract Urea-formaldehyde resin (UF resin) has many advantages such as high bonding strength and low cost. It is widely used in wood processing industry. However, the plywood based on UF resin will release formaldehyde from the unstable chemical structure which is harmful to human beings. A new kind of prepolymer modifier based on sodium lignosulfonate (SL) from the waste of papermaking industry was synthesized. The raw SL was purified, activated and then reacted with melamine to get SL-prepolymer. The prepolymer had many amine groups which can react with hydroxymethyl and free formaldehyde in UF resin to reduce the formaldehyde emission. And the introduction of aromatic rings from SL and triazine rings from melamine could modify the unstable structure of UF resin. The plywood made from the modified UF resin exhibited great bonding strength, and its formaldehyde emission reached E₀ standard of <0.5mg/L.

Key words urea-formaldehyde resin, lignin, prepolymer, formaldehyde release

木质素是植物界第二丰富的天然高分子芳香聚合物,约占植物体质量的 20%~30%^[1]。目前,全世界制浆造纸工业每年产生超过 5000 万 t 的工业木质素,对其回收并高效利用具有巨大的经济、环境与社会效益^[2]。根据目前造纸行业不同的制浆工艺,从废液中得到的工业木质素结构中含有酚羟基、醇羟基、羰基、羧基和共轭双键等不同种类的活性基团,可以被直接用作胶粘剂,但这种方法存在耐水性差、胶结强度低等缺点^[3-6]。目前,主要研究方向是使用木质素对传统胶粘剂树脂进行改性,得到更加环保、性能优良的粘合剂^[7-11]。

脲醛树脂(UF)胶粘剂的胶合强度高、价格低廉、应用广泛,但其在在使用过程中会不断释放出甲醛,危害环境。由于 UF 甲醛释放主要来源于其大量的游离甲醛和不稳定的化学结构。由此,以木质

素废弃物为 UF 的改性剂,吸收游离甲醛,降低不稳定基团含量,同时保证其使用性能,在环保方面有极大的优势。

将 UF 与木质素直接共混,加入催化剂进行反应最为简单,但木质素芳环上的反应位阻较大,与甲醛反应慢,对木质素利用率不高,很难对胶的性能进行改善。为了提高木质素的反应活性,研究者们尝试以诸如环氧化、羟基化等化学方法,或者酶解、超声等生物物理方法对木质素进行改性,来提高改性树脂的粘结强度^[12-14]。

彭园花等^[15]采用连续浸提和半纤维素酶处理方法从工业碱木质素中脱去糖类物质,对脲醛树脂进行改性,得到的木质素纯度为 97%(wt,质量分数,下同),添加量为 35%时,树脂的性能最为优良。Raskin 等^[16]将木质素磺酸盐与丙烯醛、柠檬醛等在

FeCl_2 催化反应后与 UF 混合,制成木质素改性 UF 胶粘剂。刘源松等^[17]利用木质素作为 UF 的甲醛捕捉改性剂,当其加入量达到 40%,胶合板的甲醛释放量从 1.9mg/L 下降到 1.26mg/L。但是,上述改性方法的工艺多较为复杂^[18],而且所使用的原料与工业木质素和 UF 相比成本偏高,不利于其实际应用。另外,对于木质素改性 UF 应用过程中的长期甲醛释放研究较少。

针对上述问题,本研究设计以碱-酸处理法,对工业木质素磺酸钠(SL)进行纯化和甲醛预活化;活化产物再与三聚氰胺进行反应,合成了一种新型 UF 改性用 SL 预聚体。该预聚体结构中的残余氨基与 UF 的羟甲基和游离甲醛有较高的反应活性,所以可以直接引入聚合反应体系参与共聚,减少甲醛来源,同时该共聚反应对 UF 的链段结构也有调整和改善作用。使用该改性树脂胶粘剂制备的胶合板粘结强度高,甲醛释放量达到 E₀ 级标准(小于 0.5mg/L)。

1 实验部分

1.1 材料与设备

尿素(优等品,总氮量 $\geq 46.4\%$,wt,质量分数,下同),中国石油乌鲁木齐石化公司;甲醛(一级品,含量 $\geq 37.4\%$),天津蓝星石化有限公司天津石油化工厂;甲酸(分析纯,含量 $\geq 88.0\%$),天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠(化学纯,含量 98%)、氯化铵(分析纯,含量 98%),北京市化工厂;三聚氰胺(化学纯),天津市光复精细化工研究所;木质素磺酸钠(SL,工业级),浙江新沂飞皇化工有限公司;椴木单板(尺寸 1.2mm $\times$ 250mm $\times$ 250mm,含水率 8%~12%),牡丹江铭峰木业有限公司。

微机控制电子万能试验机(CMT 4304 型),深圳市新三思材料检测有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,TENSOR 37 型)、核磁共振波谱仪(^1H -NMR/ ^{13}C -NMR,AV600 型),德国布鲁克光谱仪器公司;紫外分光光度计(UV-3150 型),日本岛津公司。

1.2 SL 的提纯

将 150g 工业 SL 溶解于水中,配成浓度约为 20%的溶液,向溶液中不断加入 20%氢氧化钠水溶液,搅拌使木质素充分溶解。调节溶液的 pH=11,将溶解后的 SL 溶液加入到四口烧瓶中,开启搅拌和加热装置,打开冷凝水。当反应温度达到 95℃时,保温适当时间,冷却,过滤。将滤液加入到另一个四口烧瓶中,用 15%(wt,质量分数,下同)稀硫酸

调节溶液的 pH=2~3,开启搅拌和加热,90℃保温 2h。反应过程中会不断有沉淀析出,冷却、过滤,将沉淀置于 50℃烘箱中烘干,既得纯化木质素。

1.3 SL 预聚体的合成

在 500mL 四口瓶中加入一定量的纯化木质素溶液(40%~50%),调节体系 pH=9~10,开启加热升温,搅拌,当温度升至 80℃时,开始滴加一定量的双氧水,10min 之内滴完,滴加期间保持体系的 pH=9~10。滴加完毕后,开始升温,温度升至 90℃时,加入一定量的甲醛溶液,保温 1~2h。加入一定量的三聚氰胺,反应 3h 后降温出料,即得 SL 预聚体。

1.4 SL 预聚体改性 UF 的合成工艺

在 500mL 四口烧瓶中加入一定摩尔比的甲醛和尿素(F/U),开启冷凝装置和加热、搅拌装置。调节体系的 pH 为弱碱性,升温至 90℃后,保温一段时间。调节体系 pH 为弱酸性反应一段时间,加入第二批尿素,反应至终点。调节体系 pH 为弱碱性,分别加入一定量的 SL 预聚体溶液(0%、10%、15%、30%、40%、60%和 100%),反应 40min。降温至 80℃时,加入第三批尿素反应一段时间。自然降温至 40℃以下,调节体系的 pH 为中性或弱碱性,出料,得到一系列改性脲醛树脂(L-UF),分别记做 L-UF-0、L-UF-10、L-UF-15、L-UF-30、L-UF-40、L-UF-60 和 L-UF-100。

1.5 L-UF 的结构性能分析

液态 UF 的指标测试参照 GB/T 14732—2006,包括黏度、固含量、游离甲醛和胶合强度的测定;人造板甲醛释放量测定按照 GB/T 17657—1999 规定执行。

2 结果与讨论

2.1 碱处理对 SL 结构的影响

碱处理前后 SL 的 ^1H -NMR 谱图见图 1,相关数据见表 1。

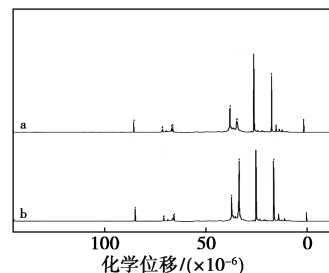


图1 碱处理前后 SL 的 ^1H -NMR 谱图
(a:碱处理前;b:碱处理 24h)

表 1 SL 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据

序号	质子类型	化学位移 δ		(各峰面积/ 芳香环峰面积)	
		碱处	碱处理	碱处	碱处理
		理前	24h	理前	24h
1	羧基和醛基	8.508	8.478	0.19	0.20
2	芳香环质子	6.565~	6.569~	1.00	1.00
		7.094	7.093		
3	木聚糖残基	3.704	3.704	2.43	3.14
4	芳香甲氧基质子	3.334	3.346	1.00	1.00
5	乙酰基 & 醇羟基氢	1.618	1.652	0.96	1.49

由图表可知,碱处理前后 SL 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中各峰位置没有明显变化,也没有新的峰生成或原有峰的消失。但是,从相对积分面积来看,SL 经过碱处理后木聚糖残基、乙酰基和醇羟基含量呈增加的趋势;羧基和醛基的含量变化不大。其中,木聚糖残基、乙酰基和醇羟基的增加幅度分别为 29.2% 和 55.2%。SL 反应活性的决定因素就是醇羟基和乙酰基的含量。由此可见,加碱预处理可以提高 SL 的反应活性。

通过计算 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中木聚糖残基的积分面积(S1)与苯环结构积分面积(S)之比、醇羟基 & 乙酰基的积分面积(S2)与 S 之比来研究木聚糖残基含量、醇羟基和乙酰基含量随着碱处理时间的变化规律,结果见图 2。

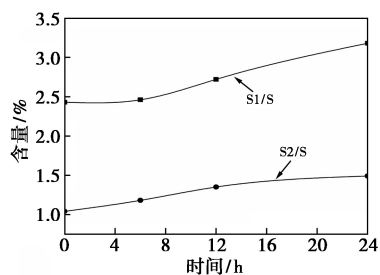


图 2 碱处理时间对 S1/S 和 S2/S 的影响

由图可知,随着碱处理时间的增加,木聚糖残基的含量逐渐增多,且有一直增加的趋势,这是因为工业 SL 中多糖结构含量较高,这种结构在碱性条件下会发生水解,减少了 SL 苯环周围的空间位阻,有利于木质素反应活性的提高。碱处理或酸处理时间越长,木聚糖水解脱除的越多,其残基越多。同时由于在碱性条件下,SL 中的磺酸基脱除,使得醇羟基和乙酰基的含量随着时间的增加逐渐增加,但是其增长速率逐渐降低,当碱处理时间为 24h 时,其含量已经相对比较稳定。因此选择碱处理时间为 24h。

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 SL 和其预聚体的 FT-IR 谱图。由图可知,SL 预聚体增加了 3334cm^{-1} 处亚胺基团 $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰、 1590cm^{-1} 处亚胺基团 $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰、 1356cm^{-1} 处芳香族伯、仲胺 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰以及 812cm^{-1} 处 $\text{N}-\text{H}$ 的变形振动峰。这些峰的出现表明三聚氰胺的三嗪环已经接入 SL 预聚体。

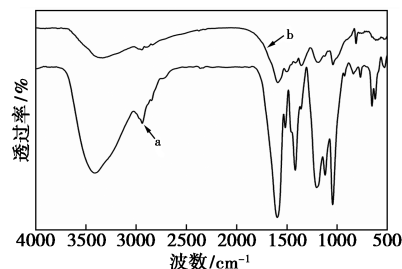
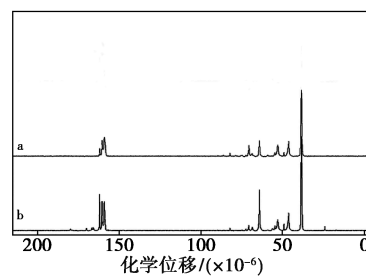


图 3 SL 原料(a)及 SL 预聚体(b)的 FT-IR 谱图

2.3 SL 预聚体对 UF 的改性

在 $F/U=1.05$ 的条件下,UF 与 L-UF-30 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图见图 4。

图 4 UF(a)和 L-UF-30(b)的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

由图可知, L-UF-30 中增加了 $\delta = 24.010$ 、 54.543 、 68.335 、 72.265 、 169.981 和 179.789 等 6 处峰,其中, $\delta = 24.010$ 为木质素中木聚糖在碱性条件下水解残留的烷基链; $\delta = 169.981$ 为木质素中烷基苯的吸收峰; $\delta = 179.789$ 为木聚糖水解脱除后残留的醛基或酮的吸收峰;其余皆为三聚氰胺与 UF 中活性基团反应后生成物质的吸收峰。因此,预聚体参与到 UF 的改性反应中。

2.4 SL 预聚体对 UF 性能的影响

在 $F/U=1.05$ 的条件下,考察 SL 预聚体加入量对脲醛树脂胶合强度和甲醛释放量的影响,结果见图 5。

从图 5(a)可知,随着 SL 预聚体加入量的增加,UF 的胶合强度先增加后减小,在 20%~40% 范围内达到最大值。这是因为当胶液总量一定时,SL 预聚体的加入量越多,甲醛与尿素的含量越少,胶液中

能够起到粘结作用的二羟甲基脲的含量越少。从图中还可以看出,SL 预聚体加入量在 10%~40% 都能够满足国标规定(胶合板强度 $>0.7\text{MPa}$)要求。

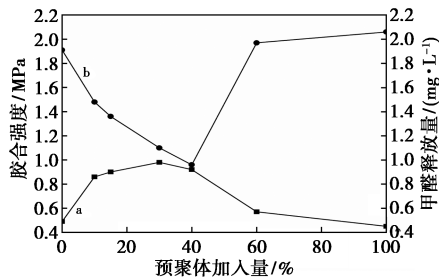


图5 SL 预聚体加入量对 UF 胶合强度(a)和甲醛释放量(b)的影响

从图 5(b)可知,随着 SL 预聚体加入量的增大,板材的甲醛释放量呈现先减少后增加的趋势,40% 时达到最低释放量 0.96mg/L ,对甲醛释放的改性效果最为明显。但当加入量超过 40% 后,甲醛释放量回升,其主要原因是随着体系中木质素含量的增加,体系中二羟甲基脲含量下降,固化时体系交联的不完全,残留了大量的游离甲醛和不稳定结构,导致甲醛释放量增加。

2.5 板材甲醛长期释放研究

分别对普通 UF 和 L-UF-30 所制人造板在 3 个月内的甲醛释放量进行跟踪测试,结果见表 2。

表2 板材的甲醛释放量对比

树脂品种	1天	1周	2周	3周	1个月	2个月	3个月
UF/(mg·L ⁻¹)	2.18	1.52	1.09	0.92	1.03	0.86	0.95
L-UF-30/(mg·L ⁻¹)	1.85	1.01	0.88	0.67	0.41	0.27	0.30

由表可知,L-UF-30 所制人造板在整个测试周期内总体甲醛释放量都低于普通 UF 对照样品,而且在长时间测试中降醛效果十分显著。在 1 个月,板材甲醛释放量已经下降到 0.5mg/L 以下,达到国标 E₀ 水平;而普通 UF 甲醛释放量始终是在 1mg/L 附近波动,即国标 E₁ 水平。这是因为 SL 预聚体与 UF 反应能够生成相对稳定的结构,体系中羟甲基和亚甲基醚键的含量降低从而使板材长期甲醛释放量降低。

3 结论

通过纯化-活化-预聚的工艺,合成了一种新型的 SL 预聚体,并将其用于 UF 胶粘剂制备改性:

(1)纯化过程中采用碱预处理,加入甲醛活化,然后胺化改性合成 SL 预聚体,应用核磁和 FT-IR 等

表征方法对纯化产物和 SL 预聚体结构进行了确认。

(2)在 $F/U=1.05$ 条件下,以碱-酸-碱工艺合成 UF 胶粘剂,并在第三阶段加入不同量的 SL 预聚体,制备改性树脂。核磁分析表明 SL 预聚体成功引入到 UF 体系中,并对树脂骨架结构产生了影响。

(3)以改性 UF 胶粘剂制备板材,并对其性能进行测试,发现在 SL 预聚体加入量为尿素质量 10%~40% 时,板材胶结强度有明显提升,同时甲醛释放量下降。使用 L-UF 压制的人造板在 3 个月的甲醛释放量变化规律表明 UF 中的不稳定结构有很大改善,甲醛的长期释放量降低。

参考文献

- [1] 邸明伟,王森,姚子巍.木质素基非甲醛木材胶黏剂的研究进展[J].林业工程学报,2017,2(1):8-14.
- [2] 张应龙,韦珍珍,张锐昌,等.木质素作为化学工业基础原料的研究及应用[J].化工新型材料,2012,40(5):132-135.
- [3] 张燕如,宋艳娜,董瑞雪,等.碱木质素催化酚化改性的研究[C].西安:中国造纸学会学术年会,2016.
- [4] 陈媛媛,蒙壮壮,韩杰,等.改性木质素酚醛树脂胶黏剂的研究进展[J].广州化工,2016,44(16):13-17.
- [5] 张雅静,马榴强.木质素改性三聚氰胺甲醛树脂发泡材料的研究[J].化工新型材料,2012,40(8):109-110.
- [6] 何金存,郭明辉,王宏棣.国内木质素改性合成酚醛树脂的研究进展[J].化工新型材料,2012,40(9):7-8.
- [7] 马灼明,李淑君,杨冬梅.酶解木质素的活化及用于酚醛树脂的制备[J].森林工程,2017,33(2):64-67.
- [8] 罗雄飞,李新生,王哲东,等.超声活化酶解木质素用于酚醛树脂的制备[J].森林工程,2017,33(3):39-43.
- [9] 胡春平,方桂珍,王献玲,等.麦草碱木质素基环氧树脂的合成[J].东北林业大学学报,2007,35(4):53-55.
- [10] 孙其宁,秦特夫.木质素活化及在木材胶黏剂中的应用进展[J].高分子通报,2008(9):55-60.
- [11] 穆有炳,王春鹏.低游离甲醛羟甲基化木质素磺酸盐-酚醛复合胶黏剂研究[J].林产化学与工业,2009,29(3):38-42.
- [12] Khan M A Ashrafa S M, Malhotra V P, et al. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2004, 24 (6): 485-493.
- [13] 高小娥.碱木质素漆酶活化工艺及用于酚醛树脂的研究[J].木材加工机械,2017,28(2):23-26.
- [14] 夏成龙.微波辅助木质素改性及其酚醛树脂固化动力学研究[D].北京:中国林业科学研究院,2016.
- [15] 彭园花,曾祥钦,卢红梅.木质素的提纯及其在脲醛树脂胶黏剂中的应用[J].当代化工,2006,31(6):377-379.
- [16] Raskin M, Ioffe L O, Pukis A Z. Composition board binding material: US6291558[P]. 2001-09-18.
- [17] 刘源松,关明杰,张志威,等.木质素改性脲醛树脂对竹层积材甲醛释放量及胶合性能的影响[J].林业工程学报,2017,2(3):28-32.
- [18] Sudan V. Process for preparing a black liquor-phenol formaldehyde thermoset resin: US6632912[P]. 2003-10-14.

收稿日期:2017-11-20