

脲醛树脂的制备

所属实验课程：《高分子化学实验》

一、实验目的

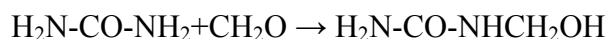
1. 掌握热固性脲醛树脂的制备方法和交联剂的使用。
2. 了解体型缩聚的特点，了解因反应条件的不同可制备不同种类的脲醛树脂。

二、实验原理

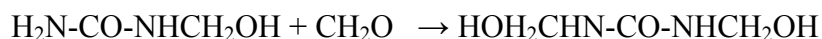
脲醛树脂是由尿素和甲醛（一般用甲醛水溶液）缩合得到热固性树脂，是氨基树脂中的主要品种，也是热固性塑料中产量较大的一个品种，它的主要用途是做粘合剂，用于粘结木材（如胶合板）和层压塑料；其次是制模塑粉，生产各种机械制件，食品用具、文具等。其特点是色彩鲜艳，表面硬度较好，其缺点是吸水性大，耐冲击耐温都低。

脲醛树脂的缩聚反应及其结构非常复杂，它的反应因尿素和甲醛的比例，溶液 PH 值以及反应温度的不同而不同。一般尿素与甲醛的摩尔比 1: 1.3—2 为宜。为调节反应的 PH 值，常加入六次甲基四胺。根据要求，控制缩聚反应进行的程度，可制成线型的（A 阶段），支链型的（B 阶段），以及体型的（C 阶段）各种不同结构的树脂。在实际生产中，总是将缩聚反应控制在 A 阶段，最多不超过 B 阶段，只是在最后一步产品成型中才使缩聚进行到 C 阶段，即形成体型结构。

预缩聚阶段，调节 PH 为微碱性，可防止交联；碱性不宜过大，否则副反应较多，产品交联度不够。尿素与甲醛在中性或弱碱性介质中进行羟基化反应，生成稳定的一羟基甲基脲：



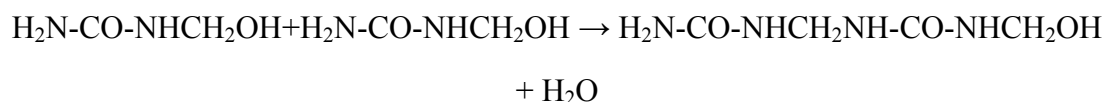
然后再与甲醛反应生成二羟甲基脲：



此外还可以生成少量的三羟甲基脲、四羟甲基脲。在中性和酸性条件下，脲醛预聚物容易交联。羟甲基脲中含有活泼的羟甲基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ），可进一步缩合生成聚合物。由于在碱性条件下缩聚反应很慢，只有在微酸介质（PH 4~6）中，生成

的一羟甲基脲和二羟基脲在高温下羟甲基脲与未反应的尿素、羟甲基与羟甲基之间进行亚甲基化反应，形成各种缩聚物的中间体。反应基本上有 5 种形式，典型的反应有：

一羟甲基脲与相邻分子胺基上的氢缩合脱水形成亚甲基键：



相邻两分子的羟基甲基发生缩合形成二亚甲基键并放出水：



中间体形成后，进一步缩聚形成以亚甲基和二亚甲基为主体或少量以醚键连接的线型或支链型的低聚物，是各种相对分子质量的混合物，平均分子质量 700 左右，可溶于水，由于脲醛树脂的低聚物含有羟甲基、胺基和亚胺基等活性基团，因此，随着时间的延续还会继续反应形成更大的分子。加热或加入固化剂能加速反应的进行，最后形成体型网状结构。

三、主要仪器和药品

(1) 仪器

1. 三口烧瓶	1 只
2. 搅拌器	1 套
3. 冷凝管	1 支
4. 温度计	2 支
5. 电炉	1 个
6. 变压器	1 台
7. 表面皿	1 个
8. 烧杯	

(2) 药品

1. 尿素	33.3g
2. 甲醛 (37%)	124g
3. 六次甲基四胺	1.7g
4. 氯化铵	

5. 5%氢氧化钠溶液
6. 甲基红试剂 (0.1%)
7. 蒸馏水
8. PH 试纸

四、实验步骤

在 250mL 三口瓶上装好搅拌器、温度计、回流冷凝器。称取 33.3 克尿素，1.7 克六次甲基四胺和 124 克甲醛(37%)投入烧瓶。开动搅拌并加热升温，使固体全部溶解。用广泛试纸检查 PH 值（约 8~9）。水浴加热到 60℃，反应 15 分钟，继续将温度升至 96~98℃保温。每隔 10 分钟取样测一次 PH 值。当 PH 达 6 时，则每隔 3~5 分钟取样，用 0.1%甲基红试剂试验，直至红色不变。取 1 份试样与 2 份水混合后仍不出现浑浊。

由此开始计时，再继续回流反应 2 小时，取样冷却至室温应为透明而无沉淀。停止反应，降温至 50℃，搅拌下加入适量的 5%氢氧化钠溶液，使反应产物 PH 约为 7~7.5,得最终树脂溶液。取 2~3mL 树脂溶液于表面皿，加入少量氯化铵固体，在水浴上加热或室温下放置，观察混合物的流动性变化，最终变为无色透明固体。

五、思考题

1. 树脂合成中六次甲基四胺起什么作用？
2. 为什么在聚合反应过程中要不断检查产物 PH 值和水溶性。