A STUDY ON UREA AND FORMALDEHYDE REACTION TECHNOLOGY UNDER LOW TEMPERATURE AND LOW pH VALUE

Xia Zhiyuan

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Xu Zhongyun

(Southern Forest Experiment Station, USDA Forest Service)

Abstract

This paper has reported a new method of reaction between urea and formaldehyde under low temperature and low pH value. Investigations show the different reaction mechanism between urea and formaldehyde. The process of reaction involves a relatively short cycle time. The chemical structure and skeleton of the resin are basically changed. It contains much more methylene functionality than methylene other functionality in the cured resin. The resin exhibits hydrolytic stability and the formaldehyde emission is greatly reduced. Authors suggest that the reaction resultant of urea and formaldehyde under low temperature and low pH value can be considered as a prepolymer (basic resin) to solve the difficult issues,in which the storage life of urea resin adhesive is not long and gelling systems are usually obtained since the ambient temperature variation in storage and shipping.

Key words Urea resin; Wood adhesive; Particleboard performance; Molecular weight distribution

第25卷 第2期
1989年3月

林 业 科 学
SCIENTIA SILVAE SINICAE

Vol.25, No.2
Mar., 1989

低温低pH尿素与甲醛反应工艺的研究

夏志远
（中国林业科学研究院木材工业研究所）

许忠允
（美国农业部林务局南方林业试验站）

摘 要

本文研究了低温低pH尿素与甲醛反应的新方法。研究表明尿素与甲醛反应有着不同的历程，反应过程明显缩短。树脂具有化学改进的骨架结构，当固化时树脂含有亚甲基比亚甲基醚键多得多，树脂的耐水解性更稳定，释放甲醛较少。同时作者提出了低温低pH下尿素与甲醛反应的生成物作为一种基本树脂，以解决脲醛树脂胶粘剂贮存期不长，在贮存与运输中因气温的变化造成树脂变质的难题。

关键词 脲醛树脂；木材胶粘剂；刨花板性能；分子量分布

、前 言

脲醛树脂用作人造板胶粘剂时，甲醛释放问题是普遍受到关注的问题。甲醛释放的原因很复杂，释放的来源有：树脂中未反应的甲醛；溶解在人造板木质纤维表面水分中的甲醛；热压时树脂与木质纤维素结合而产生的甲醛；固化树脂在酸性介质影响下缓慢水解的游离甲醛；以及未完全固化树脂或树脂组分如羟甲基脲降解的结果等。

近年来，为了降低甲醛释放已经找到了一些有效的方法，如应用涂封，树脂中加添加剂或捕醛剂，人造板进行化学处理，降低甲醛与尿素摩尔比等[1,2]。但降低摩尔比会减低人造板的内胶合强度，因此，新一代的低醛树脂正在出现，它的合成工艺要严格的控制，有的树脂生产操作采用多步添加甲醛与尿素的方法，以达到所希望的低摩尔比。

据文献报道[3]脲醛树脂固化后，树脂网络中可能存在的不同键，对酸水解的稳定性有很大不同，已经确定不同键相对水解稳定性的顺序如下：亚甲基键>二亚甲基醚键>羟甲基。所以树脂中亚甲基醚键的多少，是直接影响固化树脂的水解稳定性的。因此，研究一种耐水解的脲醛树脂，当它固化时具有低的释放甲醛的特点，是十分必要的。

尿素与甲醛可以在酸性条件下反应，而且化学结构有所不同。但在酸性条件下反应速度受pH影响很大，以致必须严格控制pH值。在酸性条件下制备脲醛树脂的研究报道较少，因此，研究低pH下尿素与甲醛反应是探索新型脲醛树脂的途径。本研究选择低pH合成脲醛树脂，取消通常第一阶段碱催化反应，使反应在强酸性介质中进行。

本文于1987年8月19日收到。

试验方法

（一）树脂的制备

本树脂采用低温低pH合成工艺，使用50％甲醛溶液，用酸将pH调节到<2.5，开始加热，按预定的F/u摩尔比加入尿素。经过反应后用碱中和反应混合物，再加最后尿素，以得到要求的最终F/u摩尔比。

（二）刨花板的制备

木片的树种为美国枫香（Liquidambar styraciflual）尺寸为76×25×0.6mm，含水率3—5％；刨花板尺寸为610×457×12.7mm，密度为0.675g/cm³，树脂用量5％。

将木片放入旋转鼓形拌胶机中，连续转动。树脂的用量是以干树脂计算，为绝干木材重的5％。液体树脂用压缩空气喷施，喷胶速度为50ml/min。拌好胶的木片在成型箱内铺成板坯。板坯在两块铝垫板之间放入单层压机中加压，加热温度为175℃，总加压周期为4.5分钟。

（三）刨花板物理力学性能测定

每个试验压制三张刨花板，每张刨花板截取8块12.7cm×7.0cm试样，测定甲醛释放量；取6块5.08cm×5.08cm试样，测定内胶合强度；8块35.56cm×5.08cm试样，测定抗弯强度（MOR）与弹性模量（MOE）。

二、试验结果与讨论

（一）在低pH下尿素与甲醛不同摩尔比对反应生成物的影响

尿素与甲醛在低pH值下反应是否能得到比在较高pH下缓慢缩聚时分子量分布更均匀的树脂组成，为此我们采用尿素与甲醛不同摩尔比进行反应试验，并在不同反应时间，观察树脂反应组成的变化。树脂试样在液相色谱仪（Waters Associates）上测示GPC图所得结果如图1。根据图1计算出试样的数均分子量（M_N）、重均分子量（Mw），z均分子量（Mz）和分散指数（D），并获得试样的高分子与低分子部分的组成（％）。结果列表1与表2。从表1可以看出，尿素与甲醛不同摩尔比在反应过程中反应时间由15分钟延长到60分钟，反应物组分分子量并不随时间增加而增大。在同一反应时间内，尿素与甲醛摩尔比由1：22到1：8.0反应物分子量无明显变化，反应物高分子部分所占比例也无明显变化，摩尔比到1：5.5时分子量开始明显增大，到1：3.0时分子量达到最大，反应物高分子部分所占比例也达到50—60％。

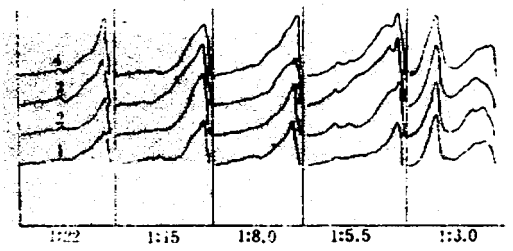

图1 尿素与甲醛不同摩尔比反应过程中GPC图
1.15min；2.30min；3.45min；4.60min

从图1可以看出，尿素与甲醛摩尔比1：3.0时反应所得产物明显由高分子部分与低分子部分所组成，因此在低pH条件下，尿素与甲醛反应在较短时间内完成了在通常两步法（弱碱与酸性介质中）所需的整个过程。可以推测，尿素与甲醛在低pH下反应有着不同的反应历程，即羟甲基化与进一步缩聚作用同时并存。这对树脂制造工艺提出了非常有利

的前景。

从表 2 可以看出，尿素与甲醛摩尔比为 1 ：3.0时反应物中高分子组分所占比例大于50%，即反应物已达到树脂化。我们发现，这种反应物组分明显由高分子部分与低分子部分组成，这点在GPC图谱上明显呈马鞍形双峰，这种反应产物的组成是脲醛树脂较理想的构成。堀岡邦典的研究指出[4]，脲醛树脂的组分中，起着胶粘剂与木材之间粘附力作用的

表1　　尿素与甲醛不同摩尔比在反应过程中分子量的变化

尿素：甲醛摩尔比	反应时间(min)	分子量			
		M_N	M_W	M_z	D
1：22	15	380.71	801.28	4460.85	2.10
	30	445.63	2760.53	1972.72	6.19
	45	333.47	628.06	3990.77	1.88
	60	326.76	508.45	3131.80	1.55
1：15	15	427.52	1427.76	7046.88	3.33
	30	363.77	807.96	4942.40	2.22
	45	351.70	911.33	5782.01	2.59
	60	414.58	1224.05	7046.20	2.95
1：8.0	15	335.61	1072.78	7272.55	3.19
	30	308.17	764.03	5124.37	2.47
	45	337.14	1071.83	5902.73	3.18
	60	334.41	960.73	5862.82	2.87
1：5.5	15	440.92	2188.90	9124.32	4.96
	30	628.67	2809.37	12615.92	4.46
	45	2746.08	7317.53	49013.72	2.66
	60	822.52	1545.91	4417.15	1.87
1：3.0	15	865.45	6303.87	11333.34	7.28
	30	833.85	6197.53	11828.25	7.43
	45	929.25	6119.19	10816.15	6.58
	60	898.40	5988.03	11633.91	6.66

表2　　尿素与甲醛不同摩尔比在反应过程中高分子组分比例(%)的变化

试验号	尿素与甲醛摩尔比	不同反应时间(min)			
		15	30	45	60
U-10	1:22	6.91	13.41	5.01	2.25
U-11	1:15	17.57	6.12	8.03	13.41
U-12	1:8	10.02	7.53	13.12	10.43
U-13	1:5.5	24.70	23.68	12.16	14.07
U-14	1:3	58.45	53.65	60.52	52.60
U-15	1:2.5	凝胶			

是二羟甲基脲，而起着胶层的内聚力作用的是亚甲基二脲。因此，脲醛树脂组分中高分子与低分子部分的比例达到50：50，表明树脂已具有一定的缩聚程度。尿素与甲醛经短时间的反应(加尿素后15分钟)即达到这种缩聚程度，是低温低pH条件下尿素与甲醛反应的独特机理决定的。这种反应机理有待进一步探索，但根据我们发现的低温低pH尿素与甲

醛组分的分子量分布特性，可以判断反应组分已树脂化，如果将这一反应产物作为预缩树脂(或称基本树脂)，按不同用途在使用前添加补充尿素，就可得到不同性能的脲醛树脂胶粘剂。这一新工艺不仅缩短了脲醛树脂的生产周期，而且可以节省能源消耗。特别是这种预缩树脂贮存稳定性好，可以解决脲醛树脂胶粘剂贮存期不长，贮存与运输因气温的影响造成树脂变质等难题。

（二）本树脂的性能

低温低pH尿素与甲醛反应工艺制得的树脂进行了基本性能、组分基因分析与NMR图谱测示，结果分别列举如下：

1.以尿素与甲醛摩尔比1：1.0—1.2制备的树脂基本性能：

固体含量（%）	61 —62；	固化时间（S）	90— 120
pH值	7.0—7.2；	游离甲醛含量（%）	0.35 —0.50
粘度（20℃）（cp）	70 —130；	密度（g/cm³）	1.220—1.250

2.本树脂组分基团分析[1)]：

	液体树脂	固化的树脂
游离醛 （%）	0.33 （1.64 ）	0 （ 0 ）
羟甲基 （%）	11.02 （54.77 ）	0.70 （2.17 ）
亚甲基醚（%）	6.07 （30.17 ）	8.01 （24.84 ）
亚甲基 （%）	2.37 （11.78 ）	23.54 （72.99 ）
总甲醛 （%）	20.12 （100.00）	32.25 （100.00）

本树脂的^{13}CNMR分析图谱如图2。

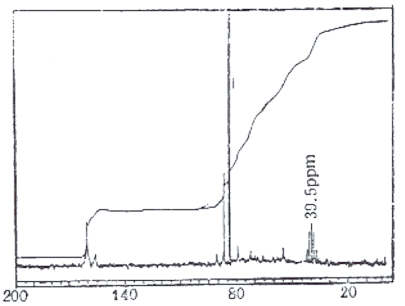

图2 低温低pH合成工艺^{13}CNMR谱图

从以上分析结果可以看出，本树脂亚甲基含量电液体树脂的2.37%增加到固化树脂的23.54%，以总甲醛的百分数来说即由液体树脂的11.78%增加到固化树脂的72.99%，因此，本研究所得的脲醛树脂具有化学改进的骨架结构，当固化时此树脂含有亚甲基比亚甲基醚键多得多，树脂的耐水解性更稳定，释放甲醛也较低。

使用NMR研究脲醛树脂的一个困难是缺乏适合的溶剂，利用DMSO作本树脂的溶剂，试验进行顺利，树脂在加入时或在谱图进行中均没有混浊现象。从NMR谱图上可以看出，在8347、87.01和87.5ppm处出现大量以甲二醇形式存在的未反应甲醛，在91和

1) 括号内是以总甲醛含量为基础，树脂组分基团的百分数表示。

95ppm处出现小的谱峰。根据富田文一郎的试验结果[6]和本试验谱图的谱峰分布列举如下：

	富田试验	本试验(DMSO)	强度
$HOCH_2OH$	83.1	83.5	9
$HO\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2OH$	86.6	87.0	7
$\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2OH$	87.1	87.5	4
$HO\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_3$	90.7	91.0	2.6
$H(OCH_2)n\text{-}O\text{-}CH_2OCH_3$	95.0	95.5	0.5

160.5ppm的化学位移值与富田的 $=N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N=$ 羰基峰分布是一致的。在48ppm处显示有—NH—CH_2—NH—基的分布；并检测到54ppm处的—N(-CH_2-)-CH_2-NH-和60ppm处的-N(CH_2-)-CH_2-N-CH_2-等亚甲基键桥。

（三）本树脂制成刨花板的性能，测示结果如下

内胶合强度，MPa	0.62—0.76；	MOE，MPa	5350—6174
MOR，MPa	34.3—44.6；	甲醛释放量，μg/ml	0.23

（四）本树脂与现用工业树脂在不同处理条件下刨花板物理性能比较

结果列于表3。

表3　　比较在不同处理条件下两种刨花板的物理力学性能

处理条件		现用工业树脂			本树脂		
温度	(d)	IB,MPa	MOE,MPa	MOR,MPa	IB,MPa	MOE,MPa	MOR,MPa
室温	1	0.40	5994	37.0	0.65	5441	35.0
85℃	1	0.58	4802	37.1	0.58	5722	41.3
冷冻	1	0.41	6584	31.2	0.55	5534	36.2
室温	3	0.44	4467	36.8	0.70	6192	44.2
85℃	3	0.60	4439	31.9	0.58	5411	33.6
冷冻	3	0.55	3900	31.0	0.51	5037	33.6
室温	6	0.38	4283	25.4	0.62	6014	42.4
85℃	6	0.47	4641	30.8	0.57	5639	38.7
冷冻	6	0.49	4288	34.7	0.48	5365	39.1
室温	9	0.46	4637	31.4	0.69	6240	46.9
85℃	9	0.74	5032	29.0	0.62	5775	38.4
冷冻	9	0.51	4700	39.6	0.54	5522	40.0

试验结果表明，刨花板的甲醛释放量较低，在热压机中树脂固化时甲醛气味也较小。用本树脂制成刨花板的物理力学性能较稳定，与工业树脂比较，室温下内胶合强度均高于工业树脂的强度，在85℃下处理后，内胶合强度均较稳定，热对胶合降解基本没有影响（因为已知低摩尔比脲醛树脂是对胶合降解较敏感的）。事实上，本树脂压制的刨花板在85℃下处理9天后，IB与MOE稍有增加，MOR稍有下降。

四、结 论

1.本树脂合成新工艺研究表明，在选定的尿素与甲醛摩尔比与低pH介质下反应过程明显缩短。GPC的研究说明尿素与甲醛在低pH下反应有着不同的历程，即羟甲基化与进一步缩聚作用同时并存。这对树脂制造工艺提出了非常有利的前景。本方法能源消耗少，而且生产周期短。

2.本树脂合成工艺采用低温低pH反应条件，GPC的研究表明，在此反应过程树脂生成物高分子部分已达50—60%，已具有一定程度的树脂化。如果在此时截止反应，将反应物中和，由于甲醛与尿素摩尔比较高，树脂的贮存稳定性必定很好。根据试验观察，树脂经存放6个月后，粘度由原来50cp增长到60cp。因此，我们提出将此预缩树脂作为基本树脂，可以解决脲醛树脂贮存与运输中因气温的变化造成树脂变质的难题，为胶料的集中供应创造了有利的条件。此基本树脂可以适应各种需要，在使用前添加必要的尿素与助剂调制成不同用途的胶粘剂。

3.本研究所得的脲醛树脂具有化学改进的骨架结构，当固化时树脂含有亚甲基比亚甲基醚键多得多，树脂的耐水解性更稳定，释放甲醛也较少。

4.本研究所得脲醛树脂刨花板的物理力学性能较稳定，胶合强度好，甲醛释放量低。与现用工业树脂比较，室温下内胶合强度高于工业树脂的强度，85℃下处理后内胶合强度均较稳定，MOR与MOE均比工业树脂的为高。

参 考 文 献

[1] Myers G. E., 1984, Effects of post-manufacture board treat-ments on formaldehyde emission, A literature review.

[2] Myers G. E., 1984, How mole ratio affects formaldehyde emission and other properties, A literature critique. Forest Prod. J. 34(5): 35—41.

[3] Тагер А. А., 1983, Физико-химия полимеров, М., Химия.

[4] 堀岡邦典，材质改良に关する研究(第7报)，日本农林省林业试验场研究报告第113号。

[5] 富田文一郎、小野拡邦，1980，^{13}C NMRスペクトルにするコリア树脂オリゴマーの分岐构造の分析，热硬化树脂，1(1):11—17。

A STUDY ON UREA AND FORMALDEHYDE REACTION TECHNOLOGY UNDER LOW TEMPERATURE AND LOW pH VALUE

Xia Zhiyuan

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Xu Zhongyun

(Southern Forest Experiment Station, USDA Forest Service)

Abstract

This paper has reported a new method of reaction between urea and formaldehyde under low temperature and low pH value. Investigations show the different reaction mechanism between urea and formaldehyde. The process of reaction involves a relatively short cycle time. The chemical structure and skeleton of the resin are basically changed. It contains much more methylene functionality than methylene other functionality in the cured resin. The resin exhibits hydrolytic stability and the formaldehyde emission is greatly reduced. Authors suggest that the reaction resultant of urea and formaldehyde under low temperature and low pH value can be considered as a prepolymer (basic resin) to solve the difficult issues,in which the storage life of urea resin adhesive is not long and gelling systems are usually obtained since the ambient temperature variation in storage and shipping.

Key words Urea resin; Wood adhesive; Particleboard performance; Molecular weight distribution