

[研究简报]

酸性条件下脲醛树脂中不稳定结构的研究

李爱萍, 阚成友, 杜 奕, 刘德山

(清华大学化工系高分子研究所, 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

关键词 脲醛树脂; 不稳定结构; ^{13}C NMR; 摩尔比

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1782-03

氨基树脂是一类具有广泛应用的高分子材料^[1], 其中由尿素和甲醛合成的脲醛树脂(Urea-formaldehyde, UF)水溶液, 由于其价格低廉和制作简便, 在木材加工中作为粘合剂应用至今. 脲醛树脂及其制备的产品在使用过程中会不断地释放出甲醛, 污染环境, 严重危害人的身体健康^[2].

甲醛的释放的原因很复杂, 但其最直接、最主要原因是脲醛树脂中未反应的甲醛和微观结构的不合理性. 一般认为脲醛树脂释放甲醛的机理^[3~6]主要有: 脲醛树脂合成中甲醛与尿素反应不充分, 使树脂中残留未反应的甲醛; 脲醛树脂合成过程中因副反应而形成的二亚甲基醚桥($\text{>NCH}_2\text{OCH}_2\text{N}<$)在脲醛树脂受热固化过程中, 产生热分解而释放甲醛, 在酸性环境中以及有水分存在的条件下分解反应可进一步加速; 脲醛树脂制备中因甲醛与尿素加成反应而生成的羟甲基同二亚甲基醚一样, 受热分解释放甲醛, 酸性环境和水分的存在都能加速其分解速度. 在本研究中将所有与脲醛树脂有关的能释放出甲醛的结构规定为不稳定结构, 包括未反应的甲醛、二亚甲基醚、羟甲基.

脲醛树脂结构研究方法有多种, 其中傅里叶变换红外光谱(FTIR)^[7]和核磁共振碳谱(^{13}C NMR)是目前脲醛树脂结构研究的最主要方法. 尽管固体 ^{13}C NMR^[8]和 FTIR 结合可以分析固体脲醛树脂的结构, 但液体脲醛树脂样品在测试前必须经过干燥, 而干燥过程往往会引起结构变化, 因此液体 ^{13}C NMR^[9]被认为是目前在分子水平上描述液体脲醛树脂结构的最有效和最主要的方法之一.

本文通过较强酸性介质中尿素和甲醛的反应, 在不同条件下合成了透明的脲醛树脂溶液, 利用液体 ^{13}C NMR 研究了甲醛与尿素摩尔比对最终树脂中不稳定结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 体积分数 37% 的甲醛水溶液(福尔马林, F), 分析纯, 北京化学试剂公司; 尿素(U), 分析纯, 北京化学试剂公司; 盐酸(体积分数 37%), 分析纯, 天津化学试剂三厂.

VARIAN INOVA 500NB ^{13}C NMR 分析仪.

1.2 实验过程 在装有搅拌器的玻璃反应器中, 加入 4.2 g 尿素和计量的甲醛. 搅拌 5 min 后加入适量的盐酸, 在室温下搅拌反应 3 h 后, 产物为透明的水溶液. 继续放置 12 h, 仍保持为透明的溶液, 这说明反应体系处在平衡稳定状态. 该反应物溶液可以直接用于液态 ^{13}C NMR 的分析. 为了研究 F 与 U 的摩尔比对最终树脂中不稳定结构的影响, 本文共合成了 6 个脲醛树脂的样品, 其 F 与 U 的摩尔比分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0.

样品的 ^{13}C NMR 分析, 以氘代 DMSO 为内标. 反应产物中不同结构基元的定量用 $A/A_{\text{C=O}}$ 表示, $A_{\text{C=O}}$ 为在反应中不改变的羰基基团中碳谱峰的积分面积, A 为任一基团中碳谱峰的积分面积.

2 结果与讨论

2.1 F 与 U 的摩尔比对脲醛树脂中醚键生成的影响 图 1 是较强酸性介质中不同甲醛与尿素摩尔比

收稿日期: 2005-12-12.

基金项目: 国家“八六三”计划项目(批准号: 2001 AA242041)资助.

联系人简介: 刘德山(1941 年出生), 男, 教授, 主要从事高分子化学与合成研究. E-mail: hxx-dce@mail.tsinghua.edu.cn

的产物 ^{13}C NMR 谱图.

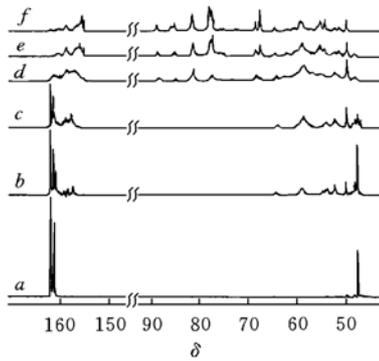


Fig. 1 ^{13}C NMR spectra of UF resin samples prepared at different molar ratios of formaldehyde to urea
 $n(\text{F}):n(\text{U})$: a. 0.5; b. 1.0; c. 1.5; d. 2.0; e. 2.5; f. 3.0.

脲醛树脂中各类醚键中碳原子的化学位移在 69 ~ 80 区间^[10~12]. 由图 1 可见, F 与 U 的摩尔比为 0.5, 1.0, 1.5 的脲醛树脂中均没有谱峰出现. 而最典型的二亚甲基醚键—NH—CH₂OCH₂—NH—($\delta = 69$)和取代 Uron 环中醚键($\delta = 79$)的谱峰出现在 F 与 U 的摩尔比为 2.0 以上的脲醛树脂中. 由图 2 可知, 随着 F 与 U 的摩尔比从 2.0 增加到 3.0, 醚键的量明显增加. 这一结果说明, 在脲醛树脂的合成中, 通过调节 F 与 U 的摩尔比可以有效地控制脲醛树脂中弱键(醚键)的生成.

2.2 F 与 U 的摩尔比对脲醛树脂中羟甲基生成的影响 脲醛树脂中的醚键是通过羟甲基基团的进一步缩合反应生成的^[8]. 由图 1 可见, 在所合成的脲醛树脂中, 随着 F 与 U 的摩尔比的增加, 树脂中的羟甲基的变化规律与上述树脂中醚键的变化趋势一致, 只是羟甲基在合成的脲醛树脂中的出现要早于树脂中醚键的出现. 如对于连接在酰胺基团二级氨基上的羟甲基—NH—CH₂OH 而言, 在 $n(\text{F}):n(\text{U}) = 1.0$ 时的脲醛树脂中即已经出现, 只是含量很少. 当 F 与 U 的摩尔比逐渐增加, —NH—CH₂OH ($\delta = 65$)的生成量逐渐增加, 它们之间发生缩合反应使得在 $n(\text{F}):n(\text{U}) = 2.0$ 下合成的树脂中已含有较多的醚键. 而对于接在酰胺基团三级氨基上的羟甲基 Uron—CH₂OH ($\delta = 68$)而言, 由于受空间位阻的影响, 出现在 F 与 U 的摩尔比更高的脲醛树脂中. 这些结果也说明可以通过调节 F 与 U 的摩尔比控制在脲醛树脂中醚键的生成, 以减少或消除脲醛树脂在使用中因醚键的降解而慢慢释放的甲醛, 结合成无甲醛释放的绿色环保的脲醛树脂粘合剂提供了基础.

2.3 F 与 U 的摩尔比对脲醛树脂中未反应甲醛的影响 未反应的甲醛存在形式有多种^[8], 其中主要是以乙二醇(HOCH₂OH, $\delta = 83$)形式存在, 还有一些是以聚合形式或半缩醛(—CH₂OCH₂OH, $\delta = 87$)以及它们的甲醇醚化物—CH₂OCH₃形式存在. 脲醛树脂中未反应的甲醛可以继续反应形成羟甲基. 各类未反应甲醛中碳原子的化学位移在 82 ~ 95 区间.

由图 1 可知, F 与 U 的摩尔比为 0.5, 1.0, 1.5 的脲醛树脂中均没有谱峰出现, 而在 F 与 U 的摩尔比为 2.0 以上所合成的脲醛树脂中出现相应的谱峰. 且随着 F 与 U 的摩尔比从 2.0 增加到 3.0, 各种未反应甲醛吸收峰明显增强. 这一结果说明, 在脲醛树脂的合成中, 通过调节 F 与 U 的摩尔比可以有效地控制脲醛树脂中未反应的甲醛量, 从而有效地控制脲醛树脂中不稳定结构的生成.

2.4 相同 $n(\text{F}):n(\text{U})$ 比下脲醛树脂中不稳定结构含量与稳定结构含量的对比 甲醛与尿素首先发生羟甲基化反应, 即生成羟甲基, 然后羟甲基进行缩

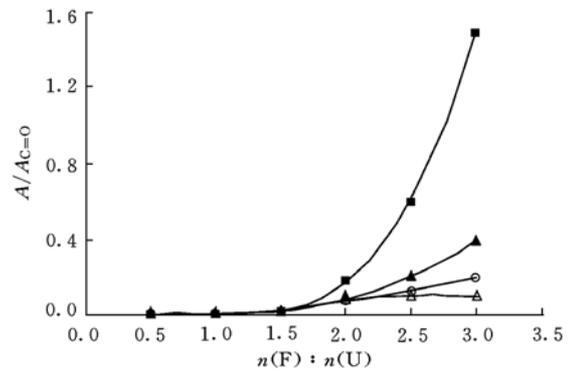


Fig. 2 Relative contents of some structure units in UF resins vs. the molar ratio of F to U
■ Ether groups in urons; ○ —NH—CH₂OCH₂—;
▲ Uron—CH₂OH; △ —NH—CH₂OH—.

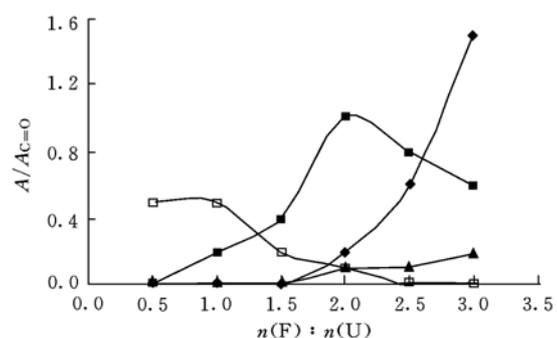


Fig. 3 Plot of relative content of methylene linkages in UF resins vs. the molar ratios of F to U
□ —NH—CH₂—NH—; ▲ —NH—CH₂—N—;
■ —N—CH₂—N—; ◆ Uron—CH₂—N—.

合反应,有的生成稳定结构(各种亚甲基和 Uron 环^[6,13]),有的形成不稳定结构(醚键). $\delta = 47 \sim 60$ 处为各种亚甲基桥中碳原子吸收峰区域,其中线性结构二取代亚甲基桥—NH—CH₂—NH—的吸收峰为 $\delta = 47$,支链结构三取代亚甲基桥—N—CH₂—NH—和四取代亚甲基桥—N—CH₂—N—的 δ 分别为 54 和 60, Uron—CH₂—N—的 δ 为 57. 脲醛树脂中各种亚甲基桥的含量随 $n(\text{F}):n(\text{U})$ 比变化趋势见图 3,随着 $n(\text{F}):n(\text{U})$ 比的增加,线性亚甲基桥—NH—CH₂—NH—含量降低,而交联亚甲基桥—N—CH₂—N—含量先增加后下降. 结合图 1、2 和 3,说明 $n(\text{F}):n(\text{U})$ 比在 1.5~2.0 范围内是最好的. 在此范围内,产物中不稳定结构的量很小,而稳定结构的量则比较大.

参 考 文 献

- [1] LI Dong-Guang(李东光). Urea-formaldehyde Resin Adhesive(脲醛树脂胶粘剂)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1
- [2] Moon G. K. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2001, **80**: 2800—2814
- [3] Meyer B. , Hermanns K. , Smith D. C. . J. Adhesion[J], 1985, **17**: 297—308
- [4] Kim M. G. , Amos L. W. . Ind. Eng. Chem. Res. [J], 1990, **29**: 208—212
- [5] Ferg E. E. , Pizzi A. , Levendis D. C. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 1993, **50**: 907—915
- [6] Chuang I. S. , Maciel G. E. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 1994, **52**: 1637—1651
- [7] Sivananda S. Jada. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1988, **35**: 1573—1592
- [8] Chuang I. S. , Maciel G. E. . Macromolecules[J], 1992, **25**: 3204—3226
- [9] DU Guan-Ben(杜官本). Wood Industry(木材工业)[J], 1999, **13**: 9—13
- [10] Aloysius J. J. B. , Wim D. , Willem G. B. H. *et al.* . Angew. Makrom. Chem. [J], 1977, **62**: 7—31
- [11] Soulard C. , Kamoun C. , Pizzi A. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 1999, **72**: 277—289
- [12] Moon G. K. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2000, **75**: 1243—1254
- [13] Myers G. E. . Wood Sci. [J], 1982, **15**: 127—138

Studies on Unstable Structures in Urea-formaldehyde Resins Prepared in Strong Acid Medium

LI Ai-Ping, KAN Cheng-You, DU Yi, LIU De-Shan*

(*Institute of Polymer, Department of Chemical Engineering, Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract The variations of unstable structures in the synthesized urea-formaldehyde (UF) resin systems with the change of the molar ratios of formaldehyde to urea were discussed by ¹³C NMR spectroscopy. The results show that the relative contents of dimethylene ether groups, methylols and unreactive formaldehyde increased gradually with the increase of the molar ratios of formaldehyde to urea from 0.5 to 3.0, which implied that the structure of UF resins can be optimized by controlling the molar ratios of formaldehyde to urea in the process of synthesizing UF resin. It is optimal for the molar ratios of formaldehyde to urea in the range of 1.5 to 2.0, as evidenced by small amounts of unstable structures and significant amounts of stable structures in UF resins prepared.

Keywords Urea-formaldehyde resin; Unstable structure; ¹³C NMR; Molar ratio

(Ed. : Y, D, Z)