

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

脲醛树脂合成反应过程的 FTIR 研究

李爱萍 阚成友 杜奕 刘德山*

(清华大学化工系和教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要 利用傅里叶变换红外(FTIR)光谱研究了脲醛树脂合成中不同结构形成和变化情况. 对 FTIR 谱图解析和分析的结果表明, 在脲醛树脂预聚物合成过程中, 随着甲醛与尿素反应的进行, 红外谱图特征峰发生有规律的变化, 酰胺 II 带特征峰波数逐渐低移, 有更多羟甲基、醚键和—NHCH₂—结构基元形成, 固化反应使上述结构基元相应减少. 着重分析了不同甲醛与尿素摩尔比(n_F/n_U)下尿素与甲醛反应产物结构的变化, 随 n_F/n_U 的增加, 酰胺 II 带特征峰波数逐渐低移, 碱性条件下醚键和—NHCH₂—结构基元明显增加, 在较强酸性条件下 Uron 环、亚甲基桥和羟甲基显著增加, 而—NHCH₂—结构基元含量下降.

关键词: 脲醛树脂, 结构, FTIR

中图分类号: O641

Study on the Evolvement of Structure in Synthesis of Urea-Formaldehyde Resins by FTIR

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

(Department of Chemical Engineering and Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract By means of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, the structure development of urea-formaldehyde (UF) resins in synthesis process was investigated, and the structural difference of reaction inter-products of urea and formaldehyde was observed in alkaline and acidic media and at different formaldehyde-to-urea molar ratios. With the reaction process of urea and formaldehyde the variation of the FTIR peaks was obvious, the amide II band frequency of FTIR spectra of UF resins shifted gradually from high to low, and more methylols, ether linkages and —NHCH₂— were formed. But in the cured UF resins, the contents of methylols, ether linkages, and —NHCH₂— decreased. With the increase of the formaldehyde-to-urea molar ratios from 0.5 to 3.0, the amide II band frequency also shifted gradually from high to low, and the contents of ether linkages and —NHCH₂— increased in alkaline media, while in stronger acidic media the contents of Uron, methylene linkages, and methylols increased, but the content of —NHCH₂— decreased.

Keywords: Urea-formaldehyde resin, Structure, FTIR

脲醛树脂粘合剂因其生产容易和价格低廉而在木材加工工业中得到广泛应用, 是制造人造板材的重要粘合剂. 脲醛树脂粘合剂中未反应的游离甲醛和人造板材制品在使用过程中因脲醛树脂分子链中弱键的断裂而释放的甲醛, 不仅导致了性能的

降低, 而且造成了环境污染, 危害人体健康. 使用先进的工艺技术可以有效降低游离甲醛的含量, 而对由尿素和甲醛反应生成脲醛树脂粘合剂的反应过程的深入研究, 减少脲醛树脂中易发生降解的弱键的生成比例, 则是解决甲醛长期污染室内环境的根本

Received: January 24, 2006; Revised: March 6, 2006. *Correspondent, E-mail: hxb-dce@tsinghua.edu.cn; Tel: 010-62773456.

国家 863 计划(2001AA242041)资助项目

途径. 尽管脲醛树脂的工业化应用已很久, 但是有关脲醛树脂形成机理至今仍不完全清楚^[1]. 如何提高脲醛树脂性能和解决甲醛的释放问题, 已成为人们关注的焦点. 为了进一步提高脲醛树脂的性能, 使脲醛树脂粘合剂成为环境友好的材料, 应对脲醛树脂形成过程中不同结构形式的形成和变化及其与合成的基本工艺条件的关系进行深入研究, 以期达到对结构和性能的控制.

由于脲醛树脂反应过程的复杂性和对合成条件的强烈依存关系, 树脂结构的分析与控制的研究工作从脲醛树脂诞生起, 就一直是脲醛树脂研究的核心内容. 随着近代结构分析仪器的出现和性能的不断改进, 使脲醛树脂结构控制的研究工作有了不断的进展. 近年来, 使用核磁共振(包括 ¹³C 核磁共振^[2-3]、¹H 核磁共振^[4]和 ¹⁵N 核磁共振^[5]), 红外光谱^[6-7]和拉曼光谱^[8]等对脲醛树脂结构进行分析的报道不断出现.

从尿素和甲醛反应的基本原理可知, 脲醛树脂合成反应过程中, 酰胺基团对树脂形成过程和与其相连的基团的变化起主导作用. 本文利用对脲醛树脂中作为基础结构单元的酰胺类基团对红外光谱吸收敏感的特点和红外光谱分析使用的灵活性, 系统地研究了脲醛树脂中不同结构形成和变化的情况. 从傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究所得到的认识和¹³C 核磁共振研究所得到的定量数据(将另文发表), 使得有可能对脲醛树脂合成反应的各个阶段和不同结构基元的生成机制, 对主要的稳定和不安定的结构基元形成的动力学做进一步更为精细的研究.

1 实验部分

1.1 脲醛树脂的合成

37%甲醛水溶液(福尔马林, F)、尿素(U)和其他原料均为市售分析纯试剂. 定量甲醛和尿素根据要求按一定工艺条件制备脲醛树脂样品. 合成反应的具体工艺条件将在各相关部分给出.

1.2 FTIR 分析

仪器: 用美国 Nicolet 公司的 Nicolet 560 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪.

样品处理: 液体样品先进行干燥, 然后研成粉末状与 KBr 混合进行压片, 固体样品研成粉末状再与 KBr 混合进行压片.

2 结果与讨论

2.1 加成反应阶段二羟甲基脲的生成

尿素和甲醛合成的反应是一个复杂的反应过程, 仅用一个反应方程式不可能全面描述这一过程. 一般情况下, 尿素与甲醛的反应可分为两个阶段: 首先在碱性条件下的羟甲基化反应, 即加成反应, 形成二羟甲基脲(HOCH₂-NHCONH-CH₂OH); 然后在酸性条件下羟甲基脲发生缩聚反应, 形成可应用的脲醛树脂. 反应第一步所形成的二羟甲基脲在室温时溶解度很低^[9]. 尿素和甲醛(甲醛与尿素摩尔比 $n_F/n_U=2.0$)在弱碱性条件下反应一定时间, 自然冷却, 放置一段时间后, 体系由清液变成浑浊, 渐渐地底部有越来越多白色析出物, 取出白色析出物在干燥剂五氧化二磷存在下进行真空干燥, 该物质的 FTIR 谱图见图 1. 其各个吸收峰与参考文献^[7]中二羟甲基脲红外谱图基本一致(见表 1), 这说明甲醛与尿素的摩尔比为 2.0 时的加成产物主要为二羟甲基脲.

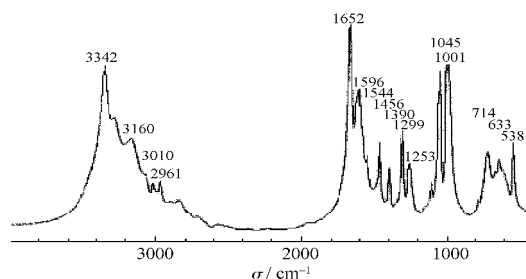


图 1 二羟甲基脲红外谱图

Fig.1 Infrared absorption spectrum of dimethylol urea

表 1 二羟甲基脲红外谱峰解析(cm⁻¹)

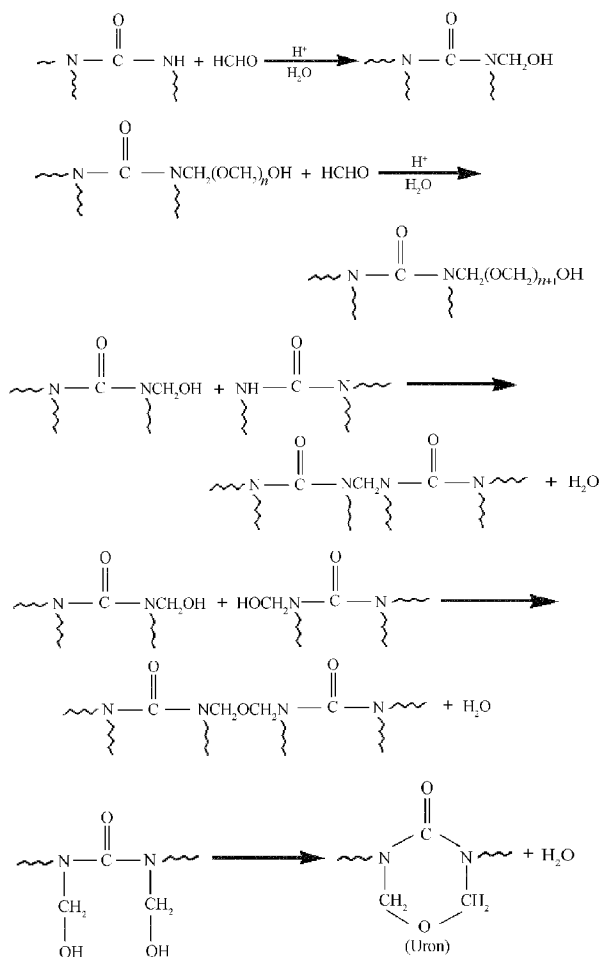
Table 1 The position of peaks in FTIR spectra of dimethylol urea(cm⁻¹)

Band	Assignment ^[7]	This work
3384vs	$\nu(\text{NH})$	3342vs
3185vw		3160vw
3010vw	$\nu(\text{CH})$ of CH ₂	3010vw
2960m		2961vw
1651vs	$\nu(\text{C}=\text{O})$ of amide I	1652vs
1601s	$\nu(\text{asy. C}-\text{N})$ of amide II	1596s
		1544vw
1457s	$\delta(\text{CH}_2)$	1456s
1391m	$\gamma(\text{CH}_2)$	1390m
1301s	$\delta(\text{OH})$ plus amide III	1299s
		1253m
1050vs	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ as impurity	1045vs
1013vs	$\nu(\text{CO})$ of -CH ₂ OH	1001vs
700m	$\gamma(\text{OH or NH})$	714m

v: very; s: strong; w: weak; m: middle

2.2 脲醛树脂合成过程中的结构变化

根据已有的研究结果,脲醛树脂在合成过程中的主要反应为^[3]



尿素和脲醛树脂合成的不同阶段反应产物的 FTIR 分析谱图如图 2 所示.由此可以看出反应的不同阶段产物结构的变化.

在主要显示 N—H 伸缩振动特征峰的 3500~3100 cm^{-1} 高波数区间,尿素表现为伯酰胺特征峰,即出现双峰 3446 和 3349 cm^{-1} ,分别属于 NH_2 基团中对称和不对称 N—H 伸缩振动;而加成产物的吸收谱峰则具有在 2.1 节所讨论的二羟甲基脲的特征,主要表现为仲酰胺特征峰,其中强峰 3341 cm^{-1} 和弱峰 3157 cm^{-1} 源于 NH 基团,3278 和 2960 cm^{-1} 分别属于羟甲基基团(N— CH_2OH)中的 O—H 伸缩振动和 C—H 伸缩振动;预聚物与固化物类似,为一强而宽的峰,主要原因是聚合物中酰胺基上的活泼氢和羟甲基上的羟基活泼氢大多已发生了反应,与加成阶段产物的谱峰相比,它们的特征吸收峰已不存在,而使吸收峰趋于弥散.

在低波数区段,1677~1646 cm^{-1} 源于羰基伸缩振动即酰胺 I 带,1630~1500 cm^{-1} 为酰胺 II 带,源于 N—H 键面内弯曲振动与部分 C—N 键伸缩振动的耦合,主要来自 N—H 键面内弯曲振动.由图 2 可知,随着反应的进行,酰胺 II 带特征峰逐渐移向低波数,这是因为随着反应进行,反应程度增大,氨基上的氢逐渐消耗,所以体系中所形成的氢键越来越少,而原来由于氢键的生成使酰胺 II 带谱峰波数高移的因素减少或消失,氢原子轨道中无方向性的 s 电子增多有利于弯曲振动,不利于伸缩振动.酰胺 III 带谱峰一般在 1470~1050 cm^{-1} 区间,源于 C—N 键伸缩振动与 N—H 键面内弯曲振动的耦合,以 C—N 键伸缩振动为主.尿素中酰胺 III 带特征峰为强峰 1465 cm^{-1} ,由于尿素中酰胺基团的活泼氢在加成阶段的反应,使加成产物中出现多个酰胺 III 带特征峰,分别为 1456、1300 和 1255 cm^{-1} ,而脲醛树脂预聚物和固化物的酰胺 III 带则出现在 1260 cm^{-1} 附近.与尿素比较,加成产物、预聚物和固化物在 1385 cm^{-1} 附近出现了一新的吸收峰,这是源于— NHCH_2 —中 C—H 伸缩振动.脲醛预聚物与加成产物比较,此特征峰吸收强度相对有所增强,但与固化物相比较,吸收强度则明显减弱,说明预聚物主要是线性结构— NHCH_2 —.固化过程中,— NHCH_2 —中氨基氢发生反应而形成交联结构,从而使线性结构含量下降.同时在 1180 cm^{-1} 附近尿素和加成产物无吸收峰,而预聚物和固化物有一肩峰,源于 N— CH_2 —N 中亚甲基非对称伸缩振动,这说明羟甲基缩聚反应后形成新的结构——亚甲基桥结构.加成产物红外谱图中 1049 和 997 cm^{-1} 分别归属为醚键中 C—O 键伸缩振动和羟甲基(N— CH_2OH)中 O—H 键伸缩

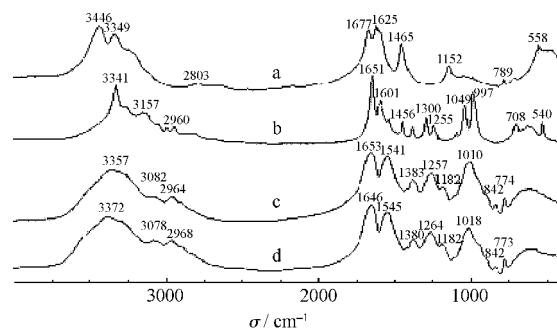


图 2 不同阶段反应产物红外谱图

Fig.2 Infrared absorption spectra of urea-formaldehyde(UF) resins

- a) urea; b) addition product; c) UF prepolymer; d) cured UF resin

振动,而在脲醛预聚物和固化物中这两振动峰合并为较宽强峰,脲醛预聚物与加成产物比较,这些特征峰吸收强度相对有所增强,说明随着反应进行,有更多羟甲基和醚键形成,但与固化物相比较,吸收强度则明显减弱,这是因为固化过程中大量羟甲基进行反应而消耗掉。

2.3 不同摩尔比下尿素与甲醛反应产物结构变化

2.3.1 加成阶段

碱性条件下尿素与甲醛按一定摩尔比于 90 °C 进行加成反应 30 min 后取样,干燥后进行红外分析,其 FTIR 谱图见图 3。

在 N—H 伸缩振动区间 3500~3100 cm^{-1} ,随着甲醛与尿素摩尔比由 0.5 逐渐增加到 3.0,脲中有更多的氨基氢被消耗掉,因而 N—H 伸缩振动特征峰逐渐由双峰变为强而尖的单峰,然后变为宽而圆的单峰;虽然出现在 1669~1651 cm^{-1} 范围内的酰胺 I 带随摩尔比变化不大,但酰胺 II 带随摩尔比变化规律很明显,即随摩尔比增大而波数低移,由 1606 cm^{-1} 逐渐变为 1555 cm^{-1} ,其原因在 2.2 节中已经说明,但引起此现象的原因则是由于随着摩尔比增加,参加反应的甲醛增多,从而有更多脲中的氨基氢被消耗掉所致。随着甲醛与尿素摩尔比的增加,在 1396 cm^{-1} 附近源于—NHCH₂—中 C—H 伸缩振动谱峰增强,说明—NHCH₂—结构基元明显增加。1355、1300 和 1256 cm^{-1} 归属为酰胺 III 带特征峰。根据文献[7]和红外谱图的分析,1355、1300 和 1256 cm^{-1} 分别为—羟甲基脲、二羟甲基脲以及二羟甲基脲进一步反应产物中的酰胺 III 带特征峰。因此,1355 cm^{-1} 谱峰随摩尔比增加而减弱,而 1300 和 1256 cm^{-1} 谱峰逐渐增强。

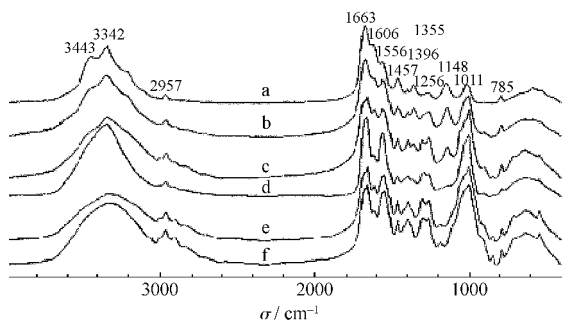


图 3 不同摩尔比下加成产物的红外谱图

Fig.3 FTIR spectra of addition products of urea and formaldehyde prepared at different formaldehyde-to-urea molar ratios

n_f/n_u : a) 0.5; b) 1.0; c) 1.5; d) 2.0; e) 2.5; f) 3.0

分析谱图可以看到,当 n_f/n_u 小于 2.0 时,甲醛的量相对较少,会有未反应的尿素存在,在 1145 cm^{-1} 附近出现了尿素特征吸收峰,随摩尔比增大,此谱峰消失。而亚甲基桥结构 N—CH₂—N 的特征峰在 1186 cm^{-1} ,该谱峰在较低摩尔比时并未出现,在较高摩尔比时出现吸收峰且有增强趋势。这说明在较高摩尔比(2.0)的情况下,羟甲基之间的缩合反应可以生成亚甲基桥结构的稳定结构。而 1045 cm^{-1} 附近谱峰所代表的醚键结构的强度随摩尔比的增加有显著增加的趋势,这说明在羟甲基之间的另一种缩合反应,即生成不稳定的醚键结构的反应也随之增加。

2.3.2 缩聚产物

甲醛与尿素摩尔比是影响脲醛树脂结构的一个重要因素。通常在酸性条件下的脲醛树脂合成中,较低摩尔比的反应过程中易出现沉淀,会影响结构分析的结果。为了保证反应体系始终保持在均相,样品在较强的酸性条件下制备,其 FTIR 谱图见图 4。

由图 4 可以看出,在 N—H 伸缩振动区间 (3500~3100 cm^{-1}),特征峰随摩尔比变化趋势与上述加成阶段产物类似,但摩尔比小于 2.0 时,其特征峰明显不同,如摩尔比为 0.5 时的样品在 3346 cm^{-1} 出现一强而尖的峰,摩尔比为 1.0 和 1.5 时的样品特征峰为一单峰 3296 cm^{-1} ,这主要是由于受氢键影响而使 N—H 伸缩振动波数低移。酰胺 II 带随摩尔比增大而波数低移,与加成产物相比,低移幅度更大,即低移至 1500 cm^{-1} ,此峰一般归属为 Uron 环中酰胺 II 带吸收峰,同时,红外谱图中出现 Uron 环另一个特征峰 800 cm^{-1} ,源于 Uron 环中 C—O—C 伸缩振动,这说明在较强酸性中适当摩尔比下缩聚产物中有 Uron 环结构产生,且增加摩尔比有更多 Uron 环

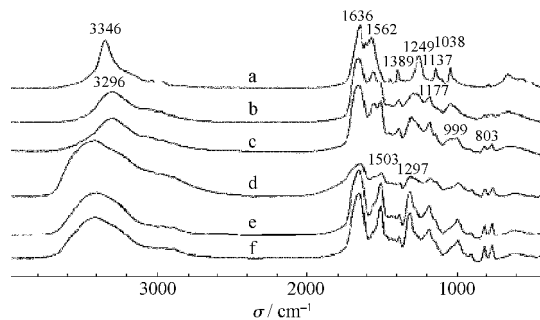


图 4 不同摩尔比下强酸中合成脲醛树脂的红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of UF resins prepared in strong acidic media at different formaldehyde-to-urea molar ratios

n_f/n_u : a) 0.5; b) 1.0; c) 1.5; d) 2.0; e) 2.5; f) 3.0

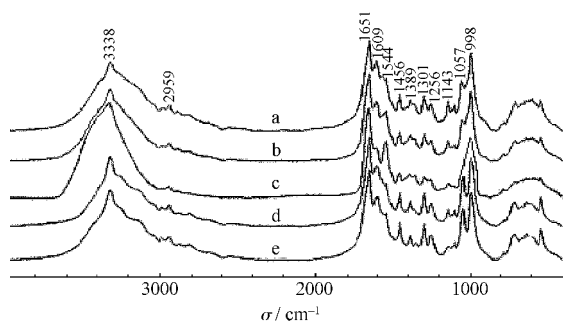


图5 不同碱加入量下加成产物的红外谱图

Fig.5 FTIR spectra of addition products of urea and formaldehyde prepared at different contents of NaOH(10%) solution

$V(\text{NaOH})/\text{mL}$: a) 0.025; b) 0.05; c) 0.10; d) 0.20; e) 0.40

结构生成. 1380 cm^{-1} 附近出现的谱峰随摩尔比增加而逐渐减弱, 说明 $-\text{NHCH}_2-$ 结构含量下降, 这是因为增加的甲醛与 $-\text{NHCH}_2-$ 中氨基氢反应, 从而使线性结构含量下降, 相应的交联结构增加. 而 1180 cm^{-1} 和 $1039\sim 985\text{ cm}^{-1}$ 区间的谱峰强度随摩尔比增加而逐渐增强, 说明亚甲基桥和羟甲基含量增加. 与前面红外谱图相比较, 1180 cm^{-1} 谱峰强度明显较强, 而 $1039\sim 985\text{ cm}^{-1}$ 区间的谱峰强度则弱很多, 这说明在较强酸性中甲醛与尿素反应主要形成亚甲基桥结构.

2.4 不同酸和碱的用量对尿素与甲醛反应产物结构变化的影响

尿素与甲醛(甲醛与尿素摩尔比为 2.0)按一定碱加入量于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 进行加成, 反应 30 min 后取样, 干燥后进行红外分析, 其 FTIR 谱图见图 5. 定量尿素和甲醛加成产物加入不同量酸于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 进行缩聚反应 10 min 后取样, 干燥后进行红外分析, 其 FTIR 谱图见图 6.

图 5 是加成阶段产物的红外谱图, 在 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动区间($3500\sim 3100\text{ cm}^{-1}$), 碱加入量较低时, 特征峰有双峰趋势, 且随碱加入量增加, 双峰趋势逐渐消失, 变为强而尖的单峰, 羟甲基化的趋势加强, 说明在一定范围内, 增加反应体系的 pH 值有利于加成反应的进行.

由图 6 可以看出, 在缩聚反应阶段, 酸的加入量增加, 缩聚物的特征峰强度逐渐增大, 说明酸性越

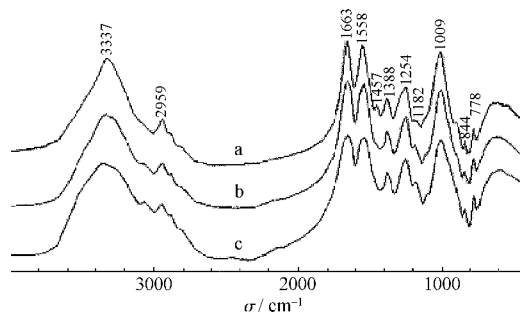


图6 不同酸加入量下缩聚产物的红外谱图

Fig.6 FTIR spectra of condensation products of urea and formaldehyde prepared at different contents of H_2SO_4 (10%) solution

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mL}$: a) 0.12; b) 0.13; c) 0.15

强, 缩聚反应速度越快.

3 结论

在脲醛树脂预聚物合成过程中, 随着甲醛与尿素反应的进行, 红外谱图特征峰发生有规律的变化, 酰胺 II 带特征峰波数逐渐低移, 有更多羟甲基、醚键和 $-\text{NHCH}_2-$ 结构基元形成, 固化反应使上述结构基元相应减少. 随甲醛与尿素摩尔比增加, 酰胺 II 带特征峰波数逐渐低移, 碱性条件下尿素与甲醛加成反应产物中醚键和 $-\text{NHCH}_2-$ 结构基元明显增加, 在较强酸性条件下缩聚产物中 Uron 环、亚甲基桥和羟甲基显著增加, 而 $-\text{NHCH}_2-$ 结构基元含量下降.

References

- Li, D. G. Urea-formaldehyde resin adhesive. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 63-100 [李东光. 脲醛树脂胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 2002: 63-100]
- Pizzi, A.; Lipshitz, L.; Valenzuela, J. *Holzforchung*, **1994**, **48**: 254
- Chuang, I. S.; Maciel, G. E. *Macromolecules*, **1992**, **25**: 3204.
- Kambanis, S. M.; Vasisth, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, **15**: 1911
- Chuang, I. S.; Hawkins, B. L.; Maciel, G. E. *Macromolecules*, **1985**, **18**: 1482
- Myers, G. E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, **28**: 747
- Jada, S. S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, **35**: 1573
- Hill, C. G.; Alicia, M.; Myers, G. E.; Koutsky, J. A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, **29**: 2749