

E₁ 级胶合板用脲醛树脂的 ¹³C NMR 定量分析



JIN Li-wei

金立维, 王春鹏, 周道兵, 储富祥*, 赵临五

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 国家林业局 林产化学
工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要: 采用 ¹³C NMR 定量分析了由选定碱-酸-碱工艺所合成的 E₁ 级胶合板用脲醛树脂。结果表明: 在初始碱性阶段有 70.27 % 的甲醛分子转化成了羟甲基脲, 24.83 % 的甲醛分子转化成了亚甲基醚键。在随后的酸性缩聚阶段中, 64 % 的羟甲基脲发生断裂, 放出甲醛, 缩聚成亚甲基键及亚甲基醚键。在酸性阶段加入的第二批尿素与树脂中的游离甲醛形成羟甲基脲。超过一半的亚甲基醚键在最后的碱性保温阶段发生分解, 并与此时加入的第三批尿素生成羟甲基脲。

关键词: 脲醛树脂; 羟甲基脲; 亚甲基醚; 胶合板

中图分类号: TQ323; TQ433

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)04-0006-05

Quantitative ¹³C NMR Analysis of Urea-formaldehyde Resin for E₁-type Plywood

JIN Li-wei, WANG Chun-peng, ZHOU Dao-bing, CHU Fu-xiang, ZHAO Lin-wu

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: The urea-formaldehyde (UF) resins for E₁-type plywood synthesized by specific procedure were quantitatively examined by the ¹³C NMR spectroscopy. It was proved that 70.27 % of formaldehyde molecules were transformed into hydroxymethylurea and 24.83 % formaldehyde molecules were transformed into methylene-ether bond during the initial alkaline reaction stage (pH value 7.2-7.8). About 64 % of hydroxymethyl groups formed in the initial alkaline reaction stage were polymerized during the subsequent acidic reaction stage (pH value 5.4-5.6) by forming methylene or methylene-ether bonds and releasing some formaldehyde. The free formaldehyde of resin could react with the second dosage of urea during the next acidic reaction stage (pH value 6.5-6.9) to form hydroxymethylureas. More than half of methylene-ether bonds were decomposed during the last alkaline cooling stage (pH value 7.5-8.0) and reacted with the third dosage of urea to form hydroxymethylurea.

Key words: urea-formaldehyde resin; hydroxymethylurea; methylene-ether; plywood

脲醛树脂是最重要的木材用胶黏剂之一, 同时又是木材用胶黏剂中产量最大的品种。在脲醛树脂的结构研究中, ¹³C NMR 是最有力的手段之一。它不但直接提供了脲醛树脂中的碳骨架信息, 并且还可以定量比较不同化学结构中的碳原子比例。1977 年, Ebdon 等^[1] 最先报道使用 ¹³C NMR 研究脲醛树脂结构。Ferg 等^[2] 利用 ¹³C NMR 上谱峰的积分强度预测木材制品的胶合强度、甲醛释放量。Kim^[3] 通过 ¹³C NMR 发现羟甲基脲与亚甲基醚在酸性阶段缩聚成亚甲基键, 同时部分羟甲基发生断裂, 放出甲醛。Pizzi^[4] 运用液态与固态 ¹³C NMR 研究固化后树脂的交联密度、聚合物链段间的界面作用能等。Kim 等^[5] 采用 ¹³C NMR 观察不同聚合工艺合成的脲醛树脂在室温储存条件下的变化, 发现了羟甲基在聚合物链上的迁移现象。本研究采用碱-酸-碱的聚合工艺, 合成了甲醛/尿素 (F/U, 物质的量之比, 下同)

收稿日期: 2005-12-23

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (30325031); 科技部农业科技成果转化资金资助项目 (03EFN216700299); 国家林业局林业科学技术推广项目 (竹材专用胶黏剂开发及技术示范)

作者简介: 金立维 (1973-), 男, 江苏南京人, 助研, 硕士, 主要从事胶黏剂及水性高分子方面的研究

* 通讯作者: 储富祥, 研究员, 博士生导师, 从事生物质材料、高分子乳液及胶黏剂研究。

为 1.17:1 的 E₁ 级脲醛树脂,以¹³C NMR 跟踪分析 4 个不同反应阶段的产物,对其谱峰位置进行了归属,并定量分析了所代表的各种不同结构之间的比例关系,讨论了羟甲基、亚甲基以及亚甲基醚键等主要化学结构在反应过程中的变化。

1 实验部分

1.1 脲醛树脂(UF)的合成

在带搅拌器和冷凝器的 500 mL 烧瓶中加入 200.000 g 甲醛,将 pH 值调至 7.2 ~ 7.8,加入 73.000 g 尿素,升温至 90 °C 反应 30 min,取样为 1[#];调 pH 值至 5.4 ~ 5.6,反应至黏度为 11 ~ 12 s(涂-4 杯),取样为 2[#];调 pH 值至 6.5 ~ 6.9,加入 24.000 g 尿素,反应至黏度为 14 ~ 15 s(涂-4 杯),取样为 3[#];再将 pH 值调至 7.5 ~ 8.0,加入 27.800 g 尿素,降温至 75 °C,反应 0.5 h,冷却出料,取样为 4[#]。

1.2 核磁共振分析

¹³C NMR 仪:Bruker DPX300 选用管径为 5 mm 的样品管,树脂经完全冻结,并在真空条件下使冰晶升华,使树脂低温脱水。取冷冻干燥树脂样品 10 mg,加入 0.1 mL 全氘化二甲基亚砷(DMSO-d₆)。脉冲序列采用反门控去偶法(zgig),弛豫时间为 6 s,扫描次数 24 000 次,谱宽 300 × 10⁻⁶。

1.3 胶合板制备

采用柳桉-杨木-柳桉,单板(300 mm × 300 mm × 1.7 mm)含水率 8% ~ 12%,施胶量 280 g/m²(双面),涂胶后预压 1 h。然后热压,压力 1.0 MPa,温度 105 ~ 110 °C,热压时间 4.5 min。

1.4 检测方法

游离甲醛含量按 GB/T 14074.16 - 1993 测定;羟甲基含量按 GB/T 14074.17 - 1993 测定;胶合板强度按 GB 9846.12 - 1988 测定;甲醛释放量按 GB 18580 - 2001 测定。

2 结果与讨论

表 1 中是 4 个反应阶段树脂中各种化学结构所对应的谱峰位置及积分面积。由于尿素中的碳氧双键在反应过程中不发生断裂,其化学位移 δ 在 157.29 ~ 161.24,游离甲醛量因冷冻干燥而有所损耗,甲氧基碳归属为甲醇。取谱图中除羰基碳、游离甲醛碳、甲氧基碳以外的积分面积为基准量,这一积分面积对应的是除游离醛之外的甲醛总摩尔数。根据已知投料量,即可算出各结构所占甲醛的物质的量之比。

表 1 核磁共振定量分析结果¹⁾

Table 1 Results of quantitative ¹³C NMR analysis

| 化学结构 chemical structure | δ | 不同阶段的积分面积 integral area at different stages | | | | |
|---------------------------|---|--|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 单取代脲 monosubstituted urea | NH ₂ - <u>C</u> O-NH- | 161 ~ 162 | | | | 1.0000 |
| 二取代脲 disubstituted urea | -NH- <u>C</u> O-NH- | 160 ~ 161 | | | | 0.2416 |
| | -NH- <u>C</u> O-NH-CH ₂ OH | 157 ~ 158 | 23.584 | 6.8426 | 21.670 | 5.6800 |
| 甲醛 formaldehyde | H <u>C</u> HO | 83 ~ 95 | 0.3980 | | | |
| 亚甲基二醇 methylene glycol | HO <u>C</u> H ₂ OH | 82 ~ 83 | | 0.1543 | | |
| 亚甲基醚 methylene ether | -NH- <u>C</u> H ₂ OCH ₂ OH | 66 ~ 70 | 9.3170 | 3.2820 | 5.7955 | 0.6172 |
| | -NH- <u>C</u> H ₂ OCH ₂ -NH- | 68 ~ 69 | | | | |
| 羟甲基 hydroxymethyl | H ₃ CO <u>C</u> H ₂ OH | 90 ~ 91 | | | | |
| | -NH-CH ₂ O <u>C</u> H ₂ OH | 86 ~ 87 | 26.363 | 2.5879 | 8.9849 | 3.1334 |
| | -N(-CH ₂)- <u>C</u> H ₂ OH | 71 ~ 73 | | | | |
| | -NH- <u>C</u> H ₂ OH | 64 ~ 66 | | | | |
| 甲氧基 methoxyl | -CH ₂ O <u>C</u> H ₃ | 55 ~ 56 | 0.7620 | 0.5839 | 1.7059 | 0.3224 |
| 亚甲基 methylene | -N(-CH ₂)- <u>C</u> H ₂ -NH- | 53 ~ 54 | | 3.0193 | 9.1427 | 1.7144 |
| | -NH- <u>C</u> H ₂ -NH- | 46 ~ 48 | | | | |

1) 表中数据为C 的化学位移值 data in table are chemical shift of C

2.1 初始碱性阶段

树脂配方为甲醛溶液(36.51%)200.000 g、尿素73.000 g,此时F/U为2.0:1。化学分析得游离醛为1.3%。基准量为35.68,甲醛的总量为2.434 mol,除去游离醛为2.3148 mol,羟甲基与甲醛物质的量之比为0.7027,羟甲基与树脂的质量之比为0.1928,亚甲基醚与甲醛物质的量之比为0.2483。

尿素全部参与反应,体系中无游离尿素存在,均以羟甲基脲的形式存在,羟甲基化反应之后继续进行羟甲基脲之间的缩聚反应,而此时碱性条件下的缩聚反应只生成亚甲基醚的桥键形式,无亚甲基形成。转化为亚甲基醚的碳原子占总甲醛的24.83%,转化为羟甲基的碳原子占总甲醛的70.27%,说明在此阶段的羟甲基化反应是很完全的。

2.2 酸性缩聚第一阶段

树脂配方同2.1节,化学分析得游离醛为3.05%,按前例同样方法计算结果为:羟甲基与甲醛物质的量之比为0.2577,羟甲基与树脂的质量之比为0.0707,亚甲基醚与甲醛物质的量之比为0.3268,亚甲基与甲醛物质的量之比为0.3006。

反应中最显著的转变是亚甲基的形成,转变为亚甲基的碳原子数从零上升到占甲醛总碳原子数的30.06%,这也就是酸性缩聚反应与碱性催化反应的主要区别。在碱性催化反应中,反应停在羟甲基脲阶段,但是酸的影响很容易使N-羟甲基脲变成共振稳定的正碳-亚胺离子。在酸性条件下,由一羟甲基脲脱水生成亚甲基脲,亚甲基脲与尿素结合生成亚甲基二脲,即进行如下的缩合反应:

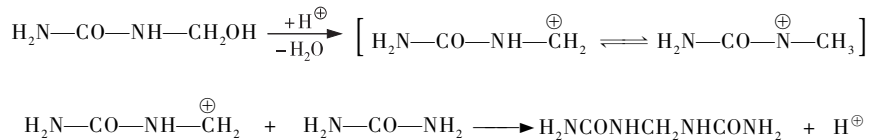


图1 亚甲基的形成

Fig. 1 The formation of methylene

稳固的亚甲基桥键的形成可以在降低甲醛释放量的同时提高胶合强度,而通常的做法是依赖树脂中大量的羟甲基来保证令人满意的热压强度。但羟甲基在热压中相互交联的同时还会释放出甲醛气体,导致板材甲醛释放量增大。亚甲基不但可以起到牢固的桥键作用,而且无论在热压还是潮湿的环境下都保持稳定,不会分解产生甲醛。

反应中另一个有趣的变化是游离甲醛的增加,这可能是由于羟甲基基团之间在酸性条件下的缩聚反应所产生的,反应过程如图2所示。

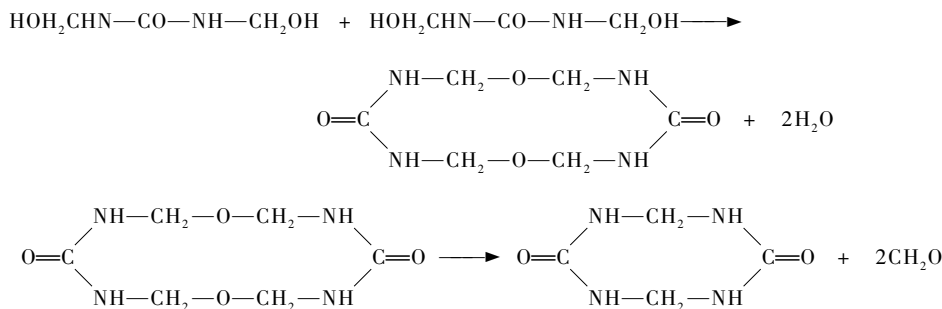


图2 亚甲基醚结构及甲醛的产生

Fig. 2 Formations of methylene ether and formaldehyde

反应中亚甲基的来源除了羟甲基相互之间、羟甲基与尿素之间的缩聚反应之外,还存在羟甲基先缩合成亚甲基醚,再由亚甲基醚进一步缩合成亚甲基,并释放出甲醛的反应。正因为如此,羟甲基的含量在此反应中由70.27%降到了25.77%,换算成质量分数为7.07%,与化学分析值8.09%相近(见表2)。而化学分析还表明,游离醛含量由1.30%上升到了3.05%,说明这种解释是有可靠依据的。同

时,由于羟甲基含量的大幅下降,导致树脂的水溶性变差,也从另一个方面进一步说明了树脂结构的这些变化。

2.3 酸性缩聚第二阶段

树脂配方为甲醛溶液(36.51%)200.000 g、尿素 97.000 g,此时 F/U 为 1.5:1。化学分析得游离醛为 0.4%,按前例同样方法计算结果为:羟甲基与甲醛物质的量之比值为 0.3694,与树脂的质量之比值为 0.0932,亚甲基醚与甲醛物质的量之比值为 0.2383,亚甲基与甲醛物质的量之比值为 0.3759。

反应中投放了第二批尿素,而树脂中的羟甲基含量从 25.77% 上升到 36.94%,亚甲基却从 30.06% 上升到 37.59%,同时亚甲基醚从 32.68% 下降到 23.83%,这说明随着缩聚程度的加深,部分亚甲基醚继续转化为亚甲基,这种转变有利于体系迅速网络化,提高固化速度,减少凝胶时间,增加树脂的黏度。随之释放出的甲醛与新加入的尿素反应生成羟甲基脲。降低了树脂的游离甲醛含量。

2.4 碱性保温阶段

树脂配方为甲醛溶液(36.51%)200.000 g、尿素 124.800 g,此时 F/U 为 1.17:1。化学分析得游离醛为 0.1%,按前例同样方法计算结果为:羟甲基与甲醛物质的量之比值为 0.5708,与树脂的质量之比值为 0.1318,亚甲基醚与甲醛物质的量之比值为 0.1124,亚甲基与甲醛物质的量之比值为 0.3123。

反应中最显著的特征就是亚甲基醚键含量的大幅降低以及羟甲基含量的大幅升高,分别从 23.83% 降到 11.24% 以及从 36.94% 上升到 57.08%。说明在反应末期的弱碱环境下,亚甲基醚键进一步缩合成亚甲基键,并释放出甲醛,而新投入的尿素与甲醛进行羟甲基化反应,保证了树脂中含有足够的羟甲基数目,并降低了游离甲醛,同时也避免了过多的亚甲基醚键在压板时分解释放出甲醛。

将由 NMR 所得的羟甲基数据与化学分析所得羟甲基数据对照,其中计算值为按 NMR 所得羟甲基与甲醛物质的量之比换算成的羟甲基占树脂质量分数,结果见表 2。

表 2 核磁共振和化学分析所得的羟甲基数据对比

Table 2 Contrast of hydroxymethyl data between NMR and chemical analysis

| 反应阶段 stages | n(F) : n(U) | pH 值 pH value | NMR 分析结果/% NMR analysis | 化学分析结果/% chemical analysis |
|----------------|-------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1 | 2.0:1 | 7.2~7.8 | 19.28 | 17.32 |
| 2 | 2.0:1 | 5.4~5.6 | 7.07 | 8.09 |
| 3 | 1.5:1 | 6.5~6.9 | 9.32 | 9.38 |
| 4 | 1.17:1 | 7.5~8.0 | 13.18 | 11.68 |

从表 2 数据可见,NMR 和化学分析的羟甲基含量数据是接近的。说明以 NMR 得到的分析结果是可信的。从树脂的制备工艺来看,对胶合强度起主要作用的亚甲基桥键在酸性缩聚第一阶段就已基本形成,在投入第二批尿素继续缩合反应时,其目的是要降低在热压时不稳定、易分解的亚甲基醚键含量。通过碱性保温阶段第三批尿素的加入,一方面降低了树脂的游离甲醛含量,另一方面也大幅提高了羟甲基的百分比,保证了树脂在低游离甲醛条件下的预压效果。

用该 UF 树脂生产的胶合板、细木工板送国家人造板质量监督检验中心和国家林业局南京人造板质量监督检验站检测均达到 E₁ 级标准,见表 3。说明所选择的工艺路线是成熟可靠的,而该 UF 树脂的化学结构是合理的。

表 3 UF 胶生产的胶合板及装饰贴面板检测结果

Table 3 Testing data of plywood and decorative plywood made by UF resin

| 样品 samples | 胶合强度/MPa bonding strength | 试件合格率/% qualification rate | 甲醛释放量/(mg·L ⁻¹) formaldehyde emission |
|---|------------------------------|-------------------------------|--|
| 杨木七合板 7-ply of <i>Populus</i> | 0.92~2.02 | 100 | 1.36 |
| 椴木三合板 3-ply of <i>Tilia sp.</i> | 0.90~2.09 | 100 | 0.56 |
| 杨木三合板 3-ply of <i>Populus</i> | 0.69~1.86 | 92 | 1.26 |
| 奥古曼贴面板 <i>Okumen</i> decorative plywood | 1.18~2.15 | 100 | 1.13 |

3 结论

- 3.1** 在初始碱性阶段,全部尿素都发生了羟甲基化反应,26.11%羟甲基脲又发生醚化反应,但这一阶段并无亚甲基生成。
- 3.2** 在酸性缩聚第一阶段,羟甲基缩聚成亚甲基键与亚甲基醚键,所占比例大幅下降。而部分亚甲基醚键进一步缩合成亚甲基键,并放出甲醛。
- 3.3** 在酸性缩聚第二阶段,投入第二批尿素后,亚甲基醚键继续缩合所放出的甲醛与新加入的尿素生成羟甲基,提高了此时的羟甲基含量,同时亚甲基醚键进一步减少。
- 3.4** 在碱性保温阶段,亚甲基醚键继续分解,其含量进一步下降。新加入的第三批尿素与甲醛反应,羟甲基含量有所上升,游离醛降到合格范围内。
- 3.5** 性能测试表明,以 E₁ 级脲醛树脂压制的胶合板的胶合强度达到 II 类板要求,甲醛释放量达到 E₁ 级要求。

参考文献:

- [1] EBDON J R, HEATON P E. Characterization of urea-formaldehyde adducts and resins by ¹³C NMR spectroscopy [J]. Polymer, 1977, 18(9): 971-974.
- [2] FERG E E, PIZZI A, LEVENDIS D C. ¹³C NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(5): 907-915.
- [3] KIM M G. Examination of selected synthesis parameters for typical wood adhesive-type urea-formaldehyde resins by ¹³C NMR spectroscopy I [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(7): 995-1007.
- [4] PIZZI A. On the correlation equations of liquid and solid ¹³C NMR, thermomechanical analysis, T_g, and network strength in polycondensation resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(10): 1703-1709.
- [5] KIM M G, WAN H, NO BYUNG Y, et al. Examination of selected synthesis and room-temperature storage parameters for wood adhesive-type urea-formaldehyde resins by ¹³C NMR spectroscopy IV [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(5): 1155-1169.

欢迎订阅《生物质化学工程》(原刊名为《林产化工通讯》)

《生物质化学工程》主办单位为中国林科院林产化学工业研究所,主管部门国家林业局。双月刊(单月25日出版),A4开本,56页,期订价6.00元(年订价36元),刊号:CN 32-1768/S,主编蒋剑春研究员,名誉主编宋湛谦院士,编辑部主任王艳,编辑出版单位《生物质化学工程》编辑部,出版地江苏南京。

更名后的《生物质化学工程》报道范围除仍保留原有的林产化学工程内容以外,将重点加强生物质材料、生物质能源、生物质化学品和生物质保健品等领域工程技术和设备的研究开发等内容的报道力度,以促进我国生物质产业的发展。其它如办刊宗旨、办刊方针、主要栏目等不变,发行范围和读者对象将相应有所扩展。编辑部地址:210042 南京市锁金五村16号林化所内;电话:025-85482492, 85482490; 传真:025-85482493; E-mail: lchg@chinajournal.net.cn; http://lchg.chinajournal.net.cn。

另:为满足读者补缺之需,特将1982年以来库存期刊及邮购价格介绍如下:

| 年份 | 1988~1991 | 1992~1993 | 1994~2005 | 2006 |
|----|-----------|-----------|-----------|-------|
| 价格 | 10元/年 | 16元/年 | 33元/年 | 36元/年 |

注:1)1988年第1期、1991年第1、2期、1994年第1、2、4期已售完,其他请以最近出版的期刊公布的为准;

2)表中价格已包括邮费。

凡需购买者可直接汇款至该刊编辑部,汇款人须在汇款单中写清详细地址,汇款单附言栏内注明所购期刊的年份、期号及数量。编辑部地址:210042 南京市锁金五村16号林化所内;电话:(025)85482492。