

# 甲醛中甲醇含量对低摩尔比脲醛树脂胶性能影响的研究\*



傅深渊<sup>1</sup>, 程 继<sup>2</sup>, 马灵飞<sup>1</sup>

(1. 浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300;

2. 浙江嘉善化工厂, 浙江 嘉善 314100)

FU S Y

**摘 要:** 研究了原料甲醛中甲醇含量对低醛化(低摩尔比)脲醛树脂性能的影响。结果表明:甲醇含量提高,甲醛原料贮存期增长,树脂贮存稳定性提高,但同时导致树脂中游离甲醛升高,板材甲醛释放量上升。树脂用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作固化剂适用期(活性期)和固化时间随甲醇含量的升高而缩短,但适用期和固化时间太长,不适合直接做固化剂。而用草酸和 10%  $\text{HCl}$  作固化剂,适用期和固化时间随甲醇含量的升高而延长。对胶合强度的进一步测试表明:原料甲醛中甲醇含量提高,胶合板湿强度和木破率明显下降,当摩尔比(UF)为 11.1、甲醇含量 > 6.0% 时,杨木芯板胶合强度就达不到 GB/T 9846-1988 标准 0.7 MPa 的要求,柳桉芯板胶合强度也显著下降,而干状胶合强度几乎无影响。用 400 Hz  $^1\text{H}$  NMR 核磁共振谱证实,原料甲醛中甲醇含量高,树脂中水合甲醛含量亦高,  $-\text{OCH}_3$  基也多。扫描电子显微镜(SEM)图显示,甲醇含量低时树脂固化成树状物,甲醇含量高时树脂固化成松散状。

**关键词:** 脲醛树脂; 甲醇; 胶粘剂

中图分类号: TQ322; TQ433.431

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2004)01-0056-05

## STUDY ON INFLUENCE OF METHANOL CONTENT ON PROPERTIES OF LOW-FORMALDEHYDE UF RESIN

FU Shen-yuan<sup>1</sup>, CHENG Ji<sup>2</sup>, MA Ling-fei<sup>1</sup>

(1. *Zhejiang Forestry Collage, Linan 311300, China;* 2. *Jiashan Chemical Factory, Jiashan 314100, China*)

**Abstract:** Influence of methanol content in formaldehyde used as raw material for preparing low-formaldehyde (low molecular ratio) UF resin was studied. Results showed that high content of methanol in formaldehyde led to prolonged storage time of formaldehyde, increased storage stability of resin, higher free formaldehyde content in the resin and higher formaldehyde emission from plywood. Pot life and gelation time of the resin would be shortened by using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  as curing agents but pot life and curing time were still too long to adopt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  directly as suitable curing agent on the other hand, pot life and gelation time would be prolonged by using oxalic acid or 10%  $\text{HCl}$  as curing agents. Further tests on bond strength showed that higher content of methanol led to lower wet strength of plywood and lower wood failure ratio. When synthetic resin made with 11.1 mol ratio (UF) and formaldehyde with methanol content higher than 6.0%, wet bond strength of poplar-core plywood could not reach 0.7 MPa level specified by GB/T 9846-1998, and wet bond strength of lauan-core plywood also decreased greatly, while dry bond strength was influenced insignificantly. Four hundred Hz  $^1\text{H}$  NMR spectra showed that high content of methanol would lead to higher content of hydrated formaldehyde in the resin and increased content of  $-\text{OCH}_3$  group. SEM

\* 收稿日期: 2003-03-03

作者简介: 傅深渊(1963-), 男, 浙江浦江人, 副教授, 主要从事胶粘剂及木材改性研究。

results showed that cured resin graph was in tree shape for resin with lower methanol content in formaldehyde, while in loose shape for resin with higher methanol content in formaldehyde.

**Key words:** UF resin; methanol; adhesive

自从我国人造板实行甲醛释放限量控制以来,更多的学者加入低醛化(低摩尔比)脲醛树脂的研究,并在合成工艺和应用方面有了较大进展,取得了较好效益<sup>[1~3]</sup>。但在低醛化脲醛树脂中,原料甲醛中甲醇对树脂性能影响的研究,尚未较多的涉入。由于甲醛释放量指标采用国际标准执行,对树脂要求越来越高,这就对原料的要求也越来越高,因而有必要对原料甲醛中甲醇含量对低醛化脲醛树脂性能的影响作一系统研究。

## 1 实验过程

### 1.1 实验材料

尿素(含氮  $\geq 46.1\%$ , 宁波镇海石化总厂)、甲醛(浓度  $37.5\%$ , 甲醇含量  $10.3\%$ , 衢州化工集团甲醛分厂)、甲醛(浓度  $37.0\%$ , 甲醇含量  $1.1\%$ , 江苏太仓化工有限责任公司)、聚乙烯醇(1999, 云南产), 以上均为工业级; 氯化铵、草酸、盐酸、氢氧化钠(分析纯, 市售); 杨木、柳桉(芯板, 厚度  $1.5\text{ mm}$ )、奥古曼(面板, 厚度  $0.4\text{ mm}$ , 规格  $450\text{ mm} \times 450\text{ mm}$ , 含水率  $14\% \sim 16\%$ , 取自浙江嘉善新城木业有限公司)。

### 1.2 低醛化脲醛树脂合成

脲醛树脂合成采用“碱—酸—碱”加成缩聚反应合成工艺, 尿素分 3 次加入, 尿素与甲醛摩尔比为  $11.1$ , 得到的产品指标为: 固含量  $53\%$ , pH 值  $7.0 \sim 7.5$ , 粘度  $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), 羟甲基含量:  $5.0\% \sim 11.0\%$ 。

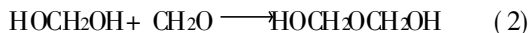
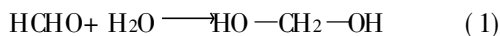
### 1.3 实验方法

胶粘剂的各项性能采用 GB/T 14074-1993 标准测定。甲醛溶液各指标按 GB/T 9009-1998 标准检验, 甲醛溶液中配制不同甲醇浓度, 采用波美计测定溶液不同密度来标定, 甲醇含量为零的甲醛溶液采用精馏分离法获得。板材各项性能采用 GB/T 17657-1999 及 GB/T 9846-1998 标准测定, 实验压机为单层压机 QD100F, 上海捷成白鹤木工机械有限公司制造。工艺条件: 热压温度  $95 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ , 每毫米板厚热压时间  $1\text{ min}$ , 热压压力  $0.9 \sim 1.1\text{ MPa}$ 。 $^1\text{H NMR}$  谱图采用  $400\text{ Hz}$  核磁共振仪获得。扫描电子显微镜, 型号 KYKY-1000B 中国科学院北京科学仪器研制中心生产。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲醇含量对甲醛原料贮存的影响

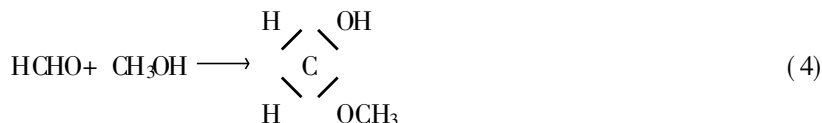
生产脲醛树脂的原料甲醛, 目前国内大多数厂家是经过甲醇直接氧化制得, 甲醛水溶液俗称福尔马林, 其浓度大都为  $37\%$  左右。但甲醛在水溶液中易自聚, 主要原因是由于甲醛在水溶液中以甲二醇形式存在, 甲二醇中由于  $-\text{OH}$  的存在可与甲醛进行缩合, 缩合后如果聚合度不高, 则通过升温, 可解聚, 但当聚合度较高时, 聚合物就不能再解聚, 而生成难溶的不可逆聚甲醛, 在生产中造成损失, 其化学过程如右式:

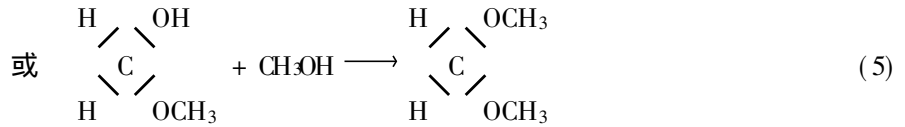


.....



工业上为了解决甲醛贮存自聚问题, 在原料甲醛中加入一定量甲醇, 甲醇的存在可抑制甲醛的聚合, 主要形成缩甲醛<sup>[4]</sup>, 其化学变化过程如下:





为此,随着原料甲醛中甲醇加入量不同,形成缩醛量以及贮存效果均不同。37% 甲醛水溶液的贮存情况结果见表1。

## 2.2 甲醇对低醛化脲醛树脂贮存稳定性的影响

原料甲醛中甲醇含量的高低也直接影响着低醛化条件下脲醛树脂贮存稳定性,表2为甲醇对树脂贮存粘度增长情况测试结果。

表1 甲醇含量对甲醛水溶液贮存的影响

Table 1 Effects of methanol content on storage period of formalin

编号 No.	甲醛含量/% formaldehyde content	原料中甲醇含量/% methanol content	析出沉淀时间/precipitation time/d	
			20 °C	25 °C
1	36.0	0	1	3
2	37.0	1.1	20	30
3	37.0	2.3	47	78
4	37.1	3.0	80	102
5	37.2	4.5	160	180
6	37.2	6.3	181	200
7	37.4	8.0	250	> 200
8	37.5	10.3	> 250	> 200

表2 甲醇含量对低醛化 UF 树脂贮存稳定性影响

Table 2 Effects of methanol content on storage stability of low-formaldehyde emission UF resin

树脂编号 resin No.	甲醛含量/% formaldehyde content	原料中甲醇含量/% methanol content	固含量/% solid content	25 °C 时树脂粘度变化情况 variance of resin viscosity at 25 °C/(mPa·s)											
				1 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	20 d	30 d			
UF-1	36.0	0	52.2	120	150	420	凝胶 gel								
UF-2	37.0	1.1	53.0	125	126	290	550	凝胶 gel							
UF-3	37.0	2.3	53.1	125	120	140	280	410	670	凝胶 gel					
UF-4	37.1	3.0	53.1	130	135	140	278	400	550	凝胶 gel					
UF-5	37.2	4.5	53.1	120	122	135	250	350	500	凝胶 gel					
UF-6	37.2	6.3	53.2	128	130	140	250	340	450	600	凝胶 gel				
UF-7	37.4	8.0	53.1	130	135	140	230	330	360	580	650	凝胶 gel			
UF-8	37.5	10.3	53.3	128	135	142	231	340	360	572	640	凝胶 gel			

表2 结果显示,甲醇含量低,贮存期短,粘度增加快,而甲醇含量高贮存期相对要长,粘度增加相对要缓慢些。分析原因认为,甲醇含量高与树脂中 $-\text{CH}_2\text{OH}$  形成 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  增多,相对降低了树脂胶粒周围极性,从而使凝胶缩聚减缓之故。

## 2.3 甲醇对低醛化脲醛树脂中游离甲醛及胶合板甲醛散发的影响

甲醇在脲醛树脂中的存在构成了较为复杂的复合体系,从理论上分析认为,甲醇与甲醛主要可形成缩醛如反应方程式(4)、(5);另一种认为甲醇与 $-\text{OH}$  或 $-\text{CH}_2\text{OH}$  反应形成 $-\text{OCH}_3$  等。这些因素的介入使得树脂在缩聚反应时,反应速度减缓;另一方面使得一部分甲醛不参与尿素 $-\text{NH}_2$  之间的加成缩聚,而成为缩醛形式存在着,并直至反应终点,而这些缩醛又易水解变成甲醛,导致了游离甲醛进一步提高,测试结果见表3。

表3 甲醇含量对树脂游离甲醛及胶合板甲醛释放量的影响

Table 3 Effects of methanol content on free-formaldehyde content of UF resin and formaldehyde emission of plywood

合成树脂编号 resin No.	原料中甲醇含量/% methanol content in raw material	树脂中游离甲醛含量/% free-formaldehyde content in resin	胶合板中甲醛释放量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) formaldehyde emission of plywood	
			杨木芯板 poplar core plywood	柳桉芯板 lauan core plywood
UF-1	0	0.05	1.5	0.3
UF-2	1.1	0.05	1.5	0.4
UF-3	2.3	0.10	1.7	0.4
UF-4	3.0	0.14	2.0	0.8
UF-5	4.5	0.17	2.0	1.2
UF-6	6.3	0.21	2.3	1.2
UF-7	8.0	0.26	2.6	1.5
UF-8	10.3	0.27	2.7	1.6

## 2.4 甲醇含量对低醛化脲醛树脂适用期(活性期)和固化时间影响

分别用 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $(\text{COOH})_2$ 、10%  $\text{HCl}$  作固化剂测得树脂适用期和固化时间,结果见表4。树脂粘度为

25 °C时增长至(130±2) mPa·s 条件下测试。

由表 4 数据表明, 不同固化剂对活性期、固化时间都有不同影响, NH<sub>4</sub>Cl 作固化剂在低醛条件下活性期、固化时间都随着甲醛原料中甲醇含量的提高而减小, 而用草酸和 HCl 作固化剂时反应延长, 这可能是由于树脂中, 随甲醇含量增加, 在加入这类固化剂后, 树脂离析游离甲醛增多, 而 NH<sub>4</sub>Cl 与甲醛反应产生六次甲基四胺和盐酸产物增多, 使得树脂进一步交联, 活性期、固化时间缩短; 而用酸固化时, H<sup>+</sup> 首先促进低醛化脲醛树脂的缩聚固化。也使得甲醇与甲醛形成的缩醛和树脂中羟甲基(—CH<sub>2</sub>OH) 与甲醇形成的甲氧基(—OCH<sub>3</sub>) 更多更牢固<sup>[4]</sup>, 甲醇在进一步的缩聚反应中起阻聚剂作用<sup>[5]</sup>, 使得在这种低醛化脲醛树脂中, 草酸和 HCl 与 NH<sub>4</sub>Cl 固化剂产生相反的结果。

表 4 甲醇含量对低醛化 UF 树脂适用期和固化时间的影响

Table 4 Effects of methanol content on pot life and gelation time of low-formaldehyde UF resin

合成树脂编号 resin No.	原料中甲醇含量/% methanol content	25 °C 的树脂粘度/(mPa·s) viscosity at 25 °C	25 °C 的适用期 pot life/h									固化时间 gelation time/s								
			NH <sub>4</sub> Cl/%			(COOH) <sub>2</sub> /%			10% HCl/%			NH <sub>4</sub> Cl/%			(COOH) <sub>2</sub> /%			10% HCl/%		
			0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2
UF-1	0	130	44	40	40	8.0	6.0	5.5	10.0	8.0	4.0	300	280	270	115	85	60	100	80	50
UF-2	1.1	131	44	40	40	8.0	6.5	6.0	10.0	8.0	4.0	300	290	280	120	86	63	100	81	52
UF-3	2.3	130	44	38	38	8.0	6.5	6.0	10.0	8.0	4.0	290	260	258	120	90	64	105	85	52
UF-4	3.0	132	44	38	37	8.0	6.5	6.0	10.0	8.0	4.0	290	261	253	125	90	64	109	85	53
UF-5	4.5	128	42	35	36	8.5	6.5	6.0	10.0	8.2	4.0	280	260	250	130	93	68	115	89	60
UF-6	6.3	130	42	34	32	8.5	7.0	6.5	11.0	8.2	4.2	270	230	220	130	96	75	118	89	62
UF-7	8.0	132	41	34	32	9.0	7.5	6.5	11.0	8.5	4.5	268	225	220	132	96	78	125	91	65
UF-8	10.3	130	40	31	30	10.0	8.0	7.0	11.0	9.0	5.0	250	220	220	136	98	82	128	95	70

### 2.5 甲醇含量对低醛化脲醛树脂胶合性能影响

原料甲醛中甲醇的存在, 可对尿素甲醛加成反应产生抑制作用, 同时以缩甲醛形式存在着的甲醛、甲醇, 对胶的许多性能产生影响。在现有较多甲醛生产厂家中, 甲醇含量要求, 包括对工业甲醛原料有关标准, 都规定允许有较高的甲醇浓度, 这对我国人造板工业走向国际市场有一定影响, 以下是甲醇对低醛化脲醛树脂胶合性能的测试结果, 见表 5。

表 5 甲醇含量对低醛化脲醛树脂胶合性能影响

Table 5 Effects of methanol content on glue bond strength for low-formaldehyde UF resin

合成树脂编号 resin No.	原料甲醇含量/% methanol content	奥古曼-杨木-奥古曼 okoune poplar-okoune			奥古曼-柳桉-奥古曼 okoune-lauan-okoune		
		干强度/MPa dry strength	湿强度/MPa wet strength	木破率/% wood failure ratio	干强度/MPa dry strength	湿强度/MPa wet strength	木破率/% wood failure ratio
UF1	0	2.10	1.20	21	1.90	1.40	35
UF2	1.1	2.20	1.12	18	2.10	1.40	30
UF3	2.3	1.75	1.10	7	1.93	1.18	15
UF5	4.5	2.03	0.87	5	1.84	1.13	9
UF6	6.3	2.14	0.68	0	2.40	0.85	8
UF8	10.3	1.96	0.65	0	1.75	0.72	5

### 2.6 <sup>1</sup>H NMR 光谱图和 SEM 电镜图像

将样品 UF-2(甲醇含量1.1%)和 UF-8(甲醇含量10.3%)用 400 Hz 的 <sup>1</sup>H NMR 谱分析, 精确称取 100 mg 样品, 分别溶于 0.5 mL 全氘代二甲亚砜的样品管中, 不断振荡直至成为均匀透明溶液, 见图 1。图中, UF-2 和 UF-8 分别得到不同信号, 在 δ 4.0~4.5 处代表水合甲醛 —OCH<sub>2</sub>O—<sup>[6,10]</sup>, UF-8 样品吸收峰较宽, 强度明显强于 UF-2 样品。最主要为 UF-2 样品在 δ 3.5 处得到一较纯的一

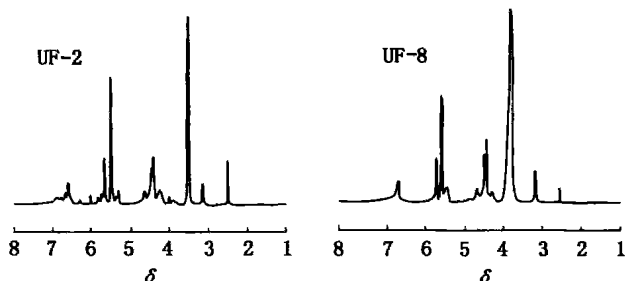


图 1 UF-2 和 UF-8 脲醛树脂 <sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectra of UF-2 and UF-8

OCH<sub>3</sub> 吸收峰而 UF-8 样品在  $\delta$  3.9~3.5 处得到一较宽的 -OCH<sub>3</sub> 吸收峰, 说明原料甲醛中甲醇含量高, -OCH<sub>3</sub> 多。进一步推断出, -OCH<sub>3</sub> 的增多, 使得树脂中原有脲醛树脂被甲氧基化, 活性基团减少。树脂在胶合板的胶合层可导致水煮吸水率提高, 从而明显降低胶合板湿强度<sup>[7-10]</sup>, 结果见表5。

图2 SEM 图像, 脲醛树脂在 10% HCl 作固化剂、100 °C 下固化 3 h 至恒重, 510 倍放大, 20 kV 电压下, 分别得到成像图。结果显示, 甲醇含量低的 UF-2 树脂固化后树脂成树状物, 而甲醇含量高的 UF-8 树脂固化后树脂成松散状, 可能是甲醇存在形成缩醛, 同时将低摩尔比下脲醛树脂中有限的活性基团 -CH<sub>2</sub>OH 甲氧基化, 减小树脂固化的交联能力之故。这与前述甲醇对固化时间、活性期和 <sup>1</sup>H NMR 共振谱测试结果相一致。

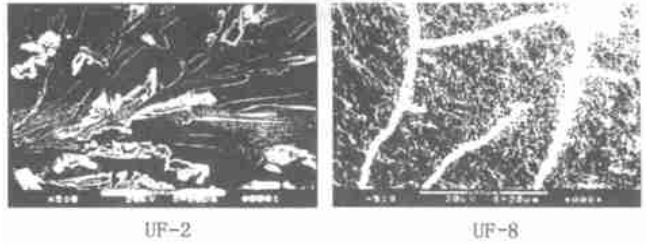


图2 UF-2 和 UF-8 固化脲醛树脂扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of solidified UF-2 and UF-8 resins

### 3 结论

在现有的合成甲醛原料中, 甲醇始终以不同的浓度存在着, 甲醇浓度的不一致, 很大程度上导致了这类树脂性能的不稳定, 通过研究得出以下结论。

3.1 随着甲醇浓度的增加, 树脂贮存稳定性提高, 同时导致树脂中游离甲醛升高以及板材甲醛释放量上升。

3.2 用 NH<sub>4</sub>Cl 作固化剂, 树脂适用期和固化时间随甲醇含量增加而缩短, 而用草酸和 HCl 作固化剂时则相反。并且 NH<sub>4</sub>Cl 作固化剂时适用期和固化时间太长, 总之不适合直接作固化剂。

3.3 甲醇对胶合性能的影响较大, 在低摩尔比(UF 为 11.1) 下, 甲醇含量增加, 胶合板湿强度明显下降, 木破率也明显降低。当甲醇含量大于 6.0% 时, 杨木芯板胶合强度达不到国家标准 0.7 MPa 要求。

3.4 <sup>1</sup>H NMR 谱图分析进一步证实, 甲醇含量增加, 树脂结构中 -OCH<sub>3</sub> 增多, 从而使树脂水煮吸水率提高, 湿强度下降, 这可能是低醛化条件下, 造成强度破坏的主要原因之一。SEM 图显示, 甲醇含量低时树脂固化可成树状物, 甲醇含量高时树脂固化成松散状。

目前, 国内多数厂家都是甲醇直接氧化合成甲醛, 从树脂的性能考虑, 甲醛原料最好是达到无醇化, 做到这一点有一定难度。但不管怎样, 从控制和提高脲醛树脂质量来说, 甲醇含量的高低是一个不可忽视的因素。

#### 参考文献:

- [1] 顾继友. 室内用人造板与低甲醛释放脲醛树脂胶粘剂的开发与应用[J]. 林产工业, 2003, 30(1): 11-14.
- [2] 傅深渊, 张新庆, 李文珠, 等. 低醛化脲醛树脂的合成与性能研究[J]. 化学与粘合, 2003, (1): 1-3.
- [3] 王春鹏, 赵临伍. 低毒胶合板用脲醛树脂胶粘剂的研究[J]. 林产工业, 2000, 27(6): 21-23, 28.
- [4] 天津大学, 华东石油学院. 有机化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1983. 206-211, 222.
- [5] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999. 62.
- [6] 李东光. 脲醛树脂胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 110.
- [7] 杜官本, 华毓坤. 脲醛树脂结构研究进展[J]. 林业科学, 1999, 35(4): 86-91.
- [8] 杜官本, 马洪泳, 殷健雄, 等. 低甲醛释放蔗渣中密度纤维板用脲醛树脂[J]. 木材工业, 1999, 13(2): 13-16.
- [9] MYERS G E. Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins[J]. Wood Sci, 1982, 15(2): 127-138.
- [10] CHIAVARINI M, et al. Composition characterization of melamine formaldehyde condensates by NMR spectroscopy [J]. Angew Markromol Chem, 1975, 46(2): 151-159.