

文章编号: 1001-411X(2002)02-0084-02

低毒脲醛树脂胶粘剂的合成

高振忠^{1,2}, 王晓波², 孙瑾², 沈家瑞¹

(1 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640; 2 华南农业大学林学院, 广东 广州 510642)

摘要: 在强酸和弱酸性条件下, 就甲醛与尿素的量比对游离甲醛含量的影响进行了试验, 得到了强酸下低游离甲醛含量脲醛树脂胶粘剂(UFRA)合成的最佳甲醛与尿素的量比; 合成出了具有 3,5-二氮杂-二氢-1,4-吡喃酮(URON)结构、低毒的 UFRA。用于胶合板生产, 产品甲醛释放量低于 E1 级标准要求。

关键词: 强酸; 脲醛树脂; 胶粘剂; 低毒

中图分类号: TQ433.4

文献标识码: A

脲醛树脂胶粘剂(UFRA)是一种含醛胶粘剂, 常用于木材的胶合。甲醛是一种对人体有害的刺激性物质, 当用游离甲醛(FF)含量较高的 UFRA 胶合木质材料时, 这些游离的甲醛从被胶合的材料内部释放出来, 污染环境, 损害人类健康。降低 UFRA 中 FF 含量, 是一个重要而紧迫的任务。

长期以来, 学者们对降低 UFRA 中 FF 含量进行了大量的研究^[1-4]。采用的方法是减少合成过程中甲醛用量、1 次甲醛多次尿素和改性等。这些传统方法成功地降低了 UFRA 中游离甲醛含量。UFRA 胶接制品中散发的甲醛还有另外一个来源, 就是 UFRA 合成过程形成的结构在使用过程中分解出的甲醛释放。生产上为有利于 UFRA 的固化, 常在调胶时加入 pH 值调节剂, 与胶粘剂中游离的甲醛发生反应:



使介质的 pH 呈弱酸性, 加速 UFRA 的固化。木材是由纤维素、半纤维素等组成的极性材料, 大多数木材 pH 呈弱酸性, 胶层长期处于酸性有水存在的环境下。有学者研究认为 UFRA 的主要结构—CH₂OH、—CH₂—O—CH₂—在这样的使用条件下均易于分解而释放出甲醛。为降低 UFRA 胶接制品的游离甲醛释放量, 既要降低 UFRA 中 FF 含量, 又要合成出在使用条件下不易分解出甲醛结构的胶粘剂, 才有可能从根本上解决 UFRA 胶接制品的甲醛释放问题。

有学者研究认为, 强酸(pH<3)条件下甲醛与尿

素反应, 可以生成 3,5-二氮杂-二氢-1,4-吡喃酮(URON)结构, 经研究, 这一结构的耐水解性能优于上述结构^[3]。为此, 开展了强酸下合成低毒 UFRA 的研究。

1 材料与方法

甲醛: 分析纯, w(甲醛)=37.0%; 尿素: 分析纯, w(尿素)=99.9%。其他催化剂和分析用药品均为分析纯试剂。

采用单因素分析的方法安排试验, 投料采用 1 次甲醛 3 次尿素的方法, 这 3 次投料是在每次投料后使参加反应总甲醛与尿素的量比为设定值 1.2、分 2 个方案进行了试验。(1)强酸下第一批尿素加入后, 甲醛与尿素的量比(n_F/n_U)分别为 2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.2; (2)弱酸性下尿素加入后, 体系内甲醛与尿素的量比(n_F/n_U)为: 1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8; 强酸下投料采用甲醛 1 次加入, 尿素分成 11 次加入, 在加入每一次尿素后, 反应 20 min, 测反应液 FF 含量, 加完全部尿素后取样, 用 FTIR 分析生成物结构。FTIR 仪型号是 Nicolet 公司的 MAGNA-IR760, 制备样品时采用 KBr 涂膜压片。

2 结果与讨论

2.1 强酸性下 n_F/n_U 对生成物 FF 含量的影响

试验结果(表 1)表明, 强酸下随尿素的加入, 生

表 1 强酸下 n_F/n_U 对生成物中 FF 含量的影响¹⁾

Tab. 1 Influence of the molar ratio of formaldehyde to urea in strong acid on the free formaldehyde content of resultant

n_F/n_U	24.67	12.33	8.22	6.17	4.93	4.11	3.52	3.08	2.80	2.70	2.60
w(FF)/%	27.46	25.96	22.89	20.44	18.22	15.84	11.59	6.97	5.08	4.94	4.32

1) n_U 为强酸性下在生成物中已加入尿素的量; n_F 为参加反应的总甲醛的量; FF 为游离甲醛

成物 FF 含量迅速下降. 如果合成 UFRA 所用总甲醛与尿素的量比为 1.2, 用 w 为 46.15% 的尿素与所有甲醛在强酸下反应后, FF 含量从 w 约为 37% 下降到 4.32%, 使 88.32% 的甲醛参加了反应. 如加入 1.0 mol 尿素, 2.6 mol 的甲醛, 消耗甲醛达到 2.3 mol, 实际发生反应的甲醛与尿素的量比最少为 2.3, 平均每个尿素氨基上有 2.3 个氢参加了羟甲基化反应, 形成了羟甲基. 即甲醛与尿素羟甲基化后每个尿素中有 2.3 个羟甲基参加缩聚反应, 除有大量二羟甲基脲的生成, 还应有部分三羟甲基脲, 使缩聚体系平均官能度 > 2 , 有利于良好胶接的形成. 强酸下反应完成后, 可以用配方中剩余的 53.85% 的尿素, 分成 2 批在不同的 pH 值下加入, 以吸收占总甲醛量 4.32% 的 FF, 这样即可以为保证胶合强度提供了物质基础, 又降低了 FF 含量. 认为强酸下甲醛与尿素反应, 对降低 UFRA 中的 FF 含量具有重要作用.

2.2 甲醛与尿素的量比对 UFRA 的 FF 含量影响

从试验结果(表 2)可以发现, 第一次投料 n_F/n_{U_1} 对 UFRA 的 FF 含量有重要影响. 其他条件相同 n_F/n_{U_1} 从 3.2 降到 2.6, UFRA 的 FF 含量降低 4 倍以上. 而弱酸性条件下补加尿素后, n_F/n_{U_2} 对 FF 含量的影响趋势与强酸下的反应相反, 即随 n_F/n_{U_2} 的升高, FF 含量降低. 试验结果表明, 强酸性条件下 n_F/n_{U_1} 对 FF 含量有显著影响, 通过降低强酸性下 n_F/n_{U_1} 和提高弱酸性条件下 n_F/n_{U_2} , 可以显著降低 UFRA 中的 FF 含量.

表 2 不同甲醛与尿素量比的脲醛树脂胶粘剂中 FF 含量¹⁾
Tab. 2 FF content from urea-formaldehyde resin adhesive with different molar ratio of formaldehyde to urea

n_F/n_{U_1}	3.2	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	
$w(\text{FF})/\%$	0.37	0.33	0.29	0.27	0.16	0.09	
n_F/n_{U_2}	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2
$w(\text{FF})/\%$	0.09	0.09	0.11	0.18	0.47	0.86	1.01

1) n_{U_1} 为强酸性下尿素的量; n_{U_2} 为弱酸性下体系内尿素的量; n_F 为参加反应的总甲醛的量; FF 为游离甲醛

2.3 FTIR 分析

使 UFRA 中的 FF 含量降低后, 仅使合成出的 UFRA 中未反应的甲醛含量降低, 从而减少 UFRA 胶接制品中甲醛的散发量. 如能在合成的结构中含有 URON, 则可以使固化后胶层中树脂使用条件下可分解出甲醛的结构减少, 进一步减少其胶接制品中甲醛的释放量, 为了解强酸工艺下合成的 UFRA 中是否含有这种结构, 对 UFRA 进行了 FTIR 分析, 分析结果如图 1. 其中 806.1、1191.8、1533.2 cm^{-1} 峰的存在, 表明 UFRA 中有 URON 结构的生成^[6].

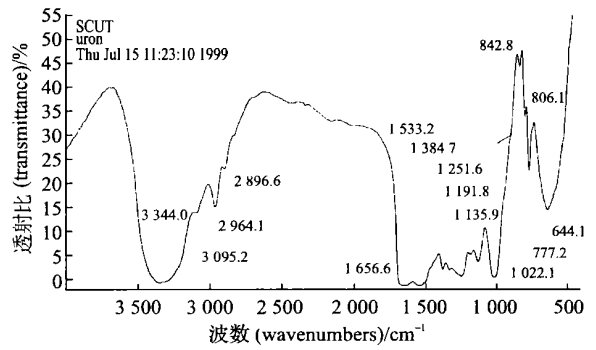


图 1 强酸合成脲醛树脂胶粘剂的 FTIR

Fig. 1 The FTIR spectrum of urea-formaldehyde resin adhesive synthesized by strong acid technology

经过大量试验, 在强酸下成功地合成出了 $w(\text{FF})$ 为 0.09% 的 UFRA, 其 n_F/n_{U_1} 和 n_F/n_{U_2} 分别为 2.6、1.5, 总甲醛与尿素的量比为 1.2 时制得的 UFRA, 用于胶合板胶合, 测得胶合板中甲醛释放量仅为 6.8 mg/100 g, 甲醛释放量低于德国 E1 级标准的要求. 合成出的低甲醛释放量的 UFRA, 胶合强度为 1.19 MPa.

3 结论

降低强酸和提高弱酸性条件下甲醛与尿素的量比, 有利于 UFRA 的 FF 含量及胶合板中甲醛释放量的降低. 强酸条件下合成的 UFRA 含有 URON 结构, 有利于胶合板中甲醛释放量的降低. 强酸下合成出了低甲醛释放量的 UFRA, 用于胶合板胶合, 产品甲醛释放量低于 E1 级标准的要求.

参考文献:

- [1] GEORGE E, MYERS G E. Formaldehyde liberation and cure behavior of urea-formaldehyde resins [J]. *Holzforchung*, 1990, 44(2): 123.
- [2] HARUHIKO YAMAGUCHI, MITSUO HIGUCHI. Durability of urea-formaldehyde resin adhesive effect of pH of the adhesive resin layer [J]. *木材学会志(日)*, 1989, 35(9): 805.
- [3] STEINER P R, WARREN S R. Behavior of urea-formaldehyde wood adhesives during early stages of cure [J]. *Forest Products Journal*, 1987, 37(1): 21-22.
- [4] JADA S S. The structure of urea-formaldehyde resins [J]. *J Applied Polymer Science*, 1988, 35: 1573-1592.
- [5] 黄泽恩, 孙振鸷. 木材工业 [J]. 脲醛树脂模型化合物的水解, 1992, 6(10): 19.
- [6] JADA S S. The structure of urea-formaldehyde resins [J]. *J Applied Polymer Science*, 1988, 35: 1573-1592.

(下转第 92 页)

表2 白云山几种群落类型枯枝落叶层的持水能力
Tab. 2 Water-holding capacity of forest litters in Baiyunshan Scenic Spot

群落类型 communities	w(持水率 water-holding rate)/%			最大持水量 max. water holding capacity		有效持水量 available water holding capacity	
	自然的 natural	最大的 max.	有效的 available	t° hm ⁻²	mm	t° hm ⁻²	mm
天然常绿阔叶林	10.78	141.48	130.70	4.83	0.483	4.46	0.446
马尾松林	6.0	133.0	127.0	11.24	1.12	10.73	1.07
藜蒴林	13.20	132.80	119.60	6.48	0.648	5.83	0.583
马占相思林	11.70	120.10	108.40	3.32	0.332	3.0	0.30
马占相思+荷木混交林	9.80	131.90	122.10	4.13	0.413	3.82	0.38

4 讨论

森林枯枝落叶层涵养水源的生态作用不仅体现在其持水能力上,它还能有效地减缓或抵消雨滴对林地的直接冲击以及减缓径流,最大程度地发挥林地的水源涵养能力及保持水土的作用。

就林分概况而言,藜蒴、马占相思及荷木均为速生树种,经过4~5a的生长而成较郁闭的森林群落。这3种群落的凋落物均以落叶为主,其现存量以藜蒴林最多。这是因为藜蒴叶大且叶子更新快。各群落中,枯枝落叶层现存量最大的为马尾松群落,但其枝条质量占70%以上的比例,其中一个主要的原因是有病害,使枝叶大量枯死凋落。

与其他相近的研究^[2,3]比较,白云山森林群落枯枝落叶层的持水能力较小,除马尾松群落外,均未达到1mm。另一方

面,各群落枯枝落叶层的自然含水率均不高,主要原因是群落整体高度小,且群落未达到完全郁闭,枯枝落叶层干燥快。尤其是马尾松群落,自然含水率w仅为6%,在干燥季节需要注意防火措施。

参考文献:

- [1] HOLDGATE M. Sustainability in the forest[J]. Commonwealth Forestry Review, 1993, 72(4): 217-225.
- [2] 吴长文,王礼先. 水土保持林中枯落物的作用[J]. 中国水土保持, 1993, (4): 28-30.
- [3] 阎文德,张学龙,王金叶,等. 祁连山森林枯落物水文作用的研究[J]. 西北林学院学报, 1997, 12(2): 7-14.
- [4] GB7830-87. 森林土壤、植物、水样品的采集与制备[S].

【责任编辑 周志红】

(上接第85页)

Synthesis of Low Toxicity Urea-Formaldehyde Resin Adhesive

GAO Zhen-zhong^{1,2}, WANG Xiao-bo², SUN Jin², SHEN Jia-rui¹

(1 College of Material, South China Univ. Tech., Guangzhou 510640, China; 2 College of Forestry, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The influence of the molar ratio of formaldehyde to urea on free formaldehyde content (FFC) was studied in strong acid and weak acid. The optimal molar ratio for low FFC was found, and urea-formaldehyde resin adhesive with URON structure and low FFC synthesized. The formaldehyde liberation was lower than E1 grade requirement when the adhesive was used in plywood production.

Key words: strong acid; urea-formaldehyde resin; adhesive; low toxicity

【责任编辑 李晓卉】