

脲醛树脂固化机理及其应用

李建章 李文军 周文瑞 范东斌 高伟
(北京林业大学材料科学与技术学院)

摘要:脲醛树脂在人造板生产中的大量使用是室内空气中产生甲醛污染的主要原因。掌握脲醛树脂的固化机理将成为解决甲醛污染问题的关键。该文依据高分子缩聚的经典理论和胶体学说以及一些实验与生产事实,讨论了脲醛树脂中的游离甲醛问题、胶接制品的甲醛释放问题、脲醛树脂的耐水性问题、脲醛树脂固化速度与摩尔比以及固化剂种类的关系问题,分析了脲醛树脂固化的经典理论与胶体学说存在的问题。

关键词:脲醛树脂, 甲醛释放, 经典缩聚理论, 胶体学说

中图分类号:TQ433.4 文献标识码:A 文章编号:1000-1522(2007)04-0090-05

LI Jian-zhang; LI Wen-jun; ZHOU Wen-rui; FAN Dong-bin; GAO Wei. **Curing mechanism of urea-formaldehyde resin and its application.** *Journal of Beijing Forestry University* (2007) 29(6) 90-94 [Ch, 11 ref.] College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

The wood-based boards mostly bonded with urea-formaldehyde (UF) resin are the main reasons of formaldehyde pollution of indoor air. To master the curing mechanism of UF resin is the key for resolving the formaldehyde pollution problem. According to the traditional condensation polymerization theory, colloidal concept of UF resin, and some experimental and production facts, this paper discussed the formaldehyde content of UF resin, formaldehyde emission and water resistance of wood-based boards, and the effects of molar ratios and catalysts on the curing rate of UF resin, the existent problems of the traditional condensation polymerization theory, and the colloidal concept for explaining the curing mechanism of UF resin were clarified.

Key words urea-formaldehyde resin, formaldehyde emission, traditional condensation polymerization theory, colloidal concept

脲醛树脂因其良好的性能和低廉的价格(是合成树脂中价格最低的)而得到广泛应用,它是胶粘剂中用量最大的品种。特别是在木材加工业各种人造板的制造中,脲醛树脂及其改性产品占胶粘剂总用量的90%左右。然而,用脲醛树脂生产的人造板在制造和使用过程中存在着甲醛释放的问题。甲醛为毒性较高的物质,在我国有毒化学品优先控制名单上高居第二位。甲醛对眼、粘膜和呼吸道均有刺激作用,会引起慢性呼吸道疾病、过敏性鼻炎、免疫功能下降等病症;甲醛被认为是潜在的致癌物质,可能是鼻癌、咽喉癌、皮肤癌的诱因,因此释放甲醛问题严重损害着生产者和使用者的身体健康。

继“煤烟型”、“光化学烟雾型”污染后,现代人正身陷于以“室内空气污染”为标志的第三污染时期,

其中甲醛是主要污染物之一。使用脲醛树脂生产的人造板及其制品是甲醛污染的主要来源,且具有长期性的特点^[1]。近几年来,室内空气中的甲醛污染已经给人们的健康带来了严重威胁,解决各类使用脲醛树脂生产的人造板及其制品中严重的甲醛释放问题已经刻不容缓。为此,我国颁布了强制性国家标准GB18580—2001《室内建筑装饰装修材料——人造板及其制品中甲醛释放限量》^[2],2002年1月1日开始试行,7月1日强制实施。

脲醛树脂的使用已经有100多年的历史,但是其固化及胶接机理研究还不透彻,特别是低摩尔比脲醛树脂的固化及胶接机理还不完全清楚。真正掌握脲醛树脂、特别是低摩尔比脲醛树脂的固化与胶接机理,将成为解决上述问题的关键。本文依据高

收稿日期:2006-09-07

http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目:国家科技支撑计划课题(2006BAD18B09)、“948”国家林业局引进项目(2006-4-107)。

第一作者:李建章,博士,副教授。主要研究方向:木材胶粘剂与木质复合材料。电话:010-62336092 Email:lijianzhang126@126.com 地址:100083 北京林业大学材料科学与技术学院。

分子缩聚的经典理论、胶体学说和一些实验与生产事实对脲醛树脂的固化机理以及实际应用中的一些问题进行了分析、探讨。

1 脲醛树脂固化的经典缩聚理论

经典缩聚理论认为,当甲醛与尿素的摩尔比大于1.0时,脲醛树脂的合成与固化反应属于体型缩聚;一般作为胶粘剂使用时,通过控制反应程度(低于凝胶点)先合成脲醛树脂初期树脂,胶接制品时再进一步缩聚交联成体型结构。

经典理论认为,脲醛树脂初期树脂的生成分两个阶段。第一阶段即碱性介质中甲醛与尿素的加成(羟甲基化)阶段,它取决于尿素与甲醛的摩尔比,可生成一羟甲基脲、二羟甲基脲、三羟甲基脲。虽然尿素具有4个官能度,但四羟甲基脲却从未被分离出来。第二阶段即酸性介质中羟甲基脲的缩合(亚甲基化)阶段,生成具有亚甲基键或醚键连接的低聚物,可以是水溶或水不溶的预聚物。传统的化学分析方法与现代的仪器分析基本证实了上述经典理论对脲醛树脂结构的描述。

传统的经典理论认为,脲醛树脂是热固性树脂,当树脂的pH值降至3.0~4.0时,立即固化。在固化过程中,树脂的一些具有反应活性的官能团,如 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 进一步发生反应,使树脂交联形成三维网络结构,变成不溶和不熔的白色块状物。

2 脲醛树脂的胶体学说

无论是脲醛树脂的性质,还是脲醛树脂生产过程中出现的一些问题,有许多是经典理论无法解释或者解释得十分勉强的^[3]。如,大部分热固性树脂即使有颜色,也都是透明体系,而合成的脲醛树脂常常一开始或存放一段时间后是乳白、不透明的;大部分热固性树脂固化后的产物为透明的玻璃态,断裂面平滑,而固化后的脲醛树脂为乳白色、不透明,具有结晶构造,断面有球形结构;典型的脲醛树脂可以通过超离心沉降分离出呈球形粒子的固体;脲醛树脂的生产过程中,酸性阶段黏度增长至一定程度加入固体尿素后,树脂的黏度往往会下降很多。

针对以上问题,1983年Pratt在WSU胶粘剂年会上第一次提出了脲醛树脂的胶体学说,并随后在*Journal Adhesion*杂志上发表^[4]。他认为脲醛树脂是线性的聚合物,在水中形成胶体分散体系,当胶体稳定性遭到破坏时,胶体粒子凝结、沉降,脲醛树脂发生固化或凝胶。脲醛树脂胶体的稳定性是由于粒子周围有一层甲醛分子吸附层或质子化的甲醛分子吸

附层,当胶粒凝结时,就有甲醛或氢离子释放出来。

胶体学说认为,脲醛树脂的固化是胶体粒子聚结和发展其粒子聚结结构的过程。它要求胶粒有一最低限浓度,在没有达到这一浓度时,黏度增长是有限的(只是粒子的体积效应);达到这一浓度后,由于粒子聚结形成粒子结构,黏度就会突变。脲醛树脂逐渐变混是粒子由小到大发展过程的表现。高摩尔比脲醛树脂由于甲醛的溶剂化使粒子变小,发展成较大粒子需要时间,这就使混浊现象延迟。

脲醛树脂胶体学说对低摩尔比脲醛树脂合成、固化过程中的一些问题和现象解释得比较清楚。当前低摩尔比脲醛树脂在工业生产使用中占主导地位,所以,脲醛树脂胶体学说在理论和实践方面均有其现实意义。

3 脲醛树脂的经典理论与胶体学说在实际生产中的应用

目前,脲醛树脂作为胶粘剂使用存在一些问题,如脲醛树脂的游离甲醛和胶接制品(人造板等)的甲醛释放、耐水性差、低摩尔比脲醛树脂固化速度慢与贮存稳定性差等。在这些问题上,经典理论在实际应用中发挥了较大作用,而胶体学说给我们提出了新思路。

3.1 脲醛树脂和胶接制品的甲醛释放问题

根据经典理论,甲醛与尿素的反应为可逆反应。甲醛的量越大,甲醛的未反应部分即甲醛的残留就越大,游离甲醛含量就越高;同时,甲醛的量越大,生成的羟甲基和醚键也越多,固化后胶层老化(水解、热解)释放的甲醛量越高,也就是人造板等制品的甲醛释放量越高。因此按照经典理论,通过降低甲醛与尿素的摩尔比、合成后期真空脱水等就能够有效降低脲醛树脂游离甲醛含量以及胶接制品的甲醛释放量,这些方法在工业生产上已经普遍使用^[5]。另外,通过控制反应条件,在脲醛树脂合成过程中生成较多的稳定的亚甲基键连接以及Uron环状结构,同样可以降低胶接制品的甲醛释放量^[6-7]。

胶体学说则认为,脲醛树脂属于胶体,甲醛有助于胶体的稳定;脲醛树脂凝胶、固化时放出甲醛。如果找到能够替代甲醛作为脲醛树脂稳定剂的物质,就可以解决人造板的甲醛释放问题。胶体学说为解决脲醛树脂甲醛释放问题提供了新思路,但还没有得到很好的实践验证。这方面的研究有待于进一步深入。

3.2 耐水性问题

经典学说认为,脲醛树脂的耐水性与树脂结构有关,如采用较高的摩尔比(1.5左右)使脲醛树脂

具有高的交联度,就能够显示出高的耐水性;反之摩尔比过低(如低于1.05)难以形成交联结构时,耐水性与胶接强度就低。当然,如果摩尔比过高(如高于2.0)时,由于生成较多的醚键和富余较多的羟甲基,反而导致耐水性下降。这些在生产实践中已经得到证实。

经典学说还认为,脲醛树脂水解性是脲醛树脂分子主结构即价键的酸水解,改进其耐水性能只能从水解条件方面着手,即降低其酸性。研究发现,将脲醛树脂固化后的胶层调至中性,则表现出非常优越的耐水性。例如,将弱碱性玻璃微粉加入脲醛树脂中或将胶合板用碳酸氢钠水溶液处理,使其固化后的胶层呈现中性或弱碱性,则脲醛树脂能够表现出很高的耐水性、甚至具有一定的耐沸水性。同时,亚甲基键与Uron结构稳定性高、耐水解性强,通过控制反应过程,生成较多的亚甲基连接与Uron结构将有助于提高脲醛树脂的耐水性。这些已有实验证实^[8]。

在耐水性问题上胶体学说则认为,价键酸水解可以放到后一步考虑,脲醛树脂表现出的多级结构和稳定性是主要的。但是,该学说在实际应用中还没有很好地发挥作用。

3.3 固化速度问题

3.3.1 脲醛树脂摩尔比与凝胶点的关系

对于体型缩聚反应的凝胶点预测,Carothers推导出了著名的Carothers方程^[9]:

$$P_c = (2/f) \times 100\% \quad (1)$$

式中, P_c 是凝胶点(%), 即发生凝胶化时的反应程度(认为此时的聚合度无限大); f 是体系平均官能度。

只要计算出 f 就可以利用 Carothers 方程很容易地预测体型缩聚反应的凝胶点。而 f 为非过量物质的官能度总量的 2 倍与单体总物质量之比。

表1列出了几个不同摩尔比的脲醛树脂体型缩聚反应的平均官能度和凝胶点预测值。其中,甲醛的官能度为 2, 尿素的官能度为 3(虽然, 尿素有 2 个 NH_2 , 总计 4 个 H, 但平均只有 2.8~3 个 H 是活泼的、可以参与化学反应, 因此可以认为尿素的官能度是 3)。

表1 不同摩尔比脲醛树脂体型缩聚反应的平均官能度
和凝胶点预测值

TABLE 1 P_c and f of UF resins with different molar ratios

摩尔比(F/U)	0.9	1.0	1.05	1.3	1.5
f	1.89	2.00	2.05	2.26	2.40
$P_c/%$	106	100	97.6	88.5	83.3

凝胶点等于 100% 表示反应程度为 100%, 也就

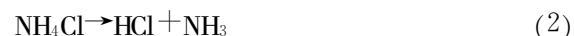
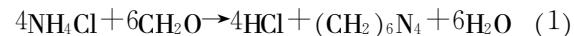
是所有的官能团全部反应时才能形成凝胶, 这种情况是困难与不可能的。因此, 摩尔比为 1.0 的脲醛树脂是难以凝胶化的。同样, 摩尔比为 0.9 的脲醛树脂的凝胶点大于 100% 表示不能发生凝胶。摩尔比为 1.05 的反应体系可以发生凝胶, 但理论上反应程度必须达到 97.6% 以上时才出现凝胶化现象; 而摩尔比为 1.3 时反应程度为 88.5% 就可以了。理论和实践表明, 缩聚反应后期, 由于体系黏度很高而未反应官能团很少且往往被包埋, 从而造成缩聚物后期的反应程度难以提高, 因此低摩尔比的脲醛树脂固化速度要比高摩尔比的慢很多。反映到工业生产上, 低摩尔比脲醛树脂胶接人造板的热压周期长、生产效率低。

当然, 凝胶点的预测是在没有被胶接物(如木材)存在的前提下进行的。当用脲醛树脂生产人造板时, 由于木材的化学成分中含有大量的羟基、羟甲基等活性基团, 这些基团在一定条件下可能与脲醛树脂中的羟基、羟甲基以及氨基、亚氨基等结合形成化学键或氢键。这样, 即使脲醛树脂的摩尔比很低, 胶接木材时也可能借助于木材中的活性基团而形成化学或物理交联, 表现出较高的胶接强度与一定的耐水性。有专利报道, 摩尔比低于 1.0 的三聚氰胺改性脲醛树脂胶粘剂也能制造出内聚强度很高的 MDF^[10], 实际生产中也已经开始应用摩尔比低于 1.0 的改性脲醛树脂。

研究发现, 摩尔比为 0.8、0.9 的脲醛树脂, 当使用氯化铵或硫酸铵作为固化剂时, 确实如经典缩聚理论预测的那样难以固化。按常规方法测定固化时间时, 难以出现凝胶化现象, 仅仅是水分挥发而变得黏稠。但是, 当使用过硫酸铵、过硫酸钾作固化剂时, 则能够很快凝胶变成固体^[11]。这说明使用不同固化剂时, 脲醛树脂的固化机理可能不同。

3.3.2 固化促进机理与固化剂种类的影响

脲醛树脂胶粘剂调胶时, 一般都要加入氯化铵、硫酸铵等强酸弱碱盐作为固化剂。



一般认为, 强酸弱碱盐催化的脲醛树脂的固化机理, 主要是盐与树脂中的游离甲醛反应放出无机酸, 使体系的 pH 值下降, 导致缩合反应加速而使树脂快速凝胶、固化, 如反应式(1)所示。研究和实践已经证实, 脲醛树脂胶粘剂中游离甲醛含量越低, 其固化时间越长, 证明反应式(1)起主导作用。虽然铵盐可以加热分解以及在水中水解放出无机酸, 如反应式(2)、(3)所示, 但是这些反应可能不占主导地位。

另外,如果在低游离甲醛含量的脲醛树脂胶粘剂中直接加入强酸(如盐酸、硫酸),也可以使树脂的固化时间大为缩短,甚至会使首先接触酸的树脂部分瞬间凝胶、固化而不能使用。强酸能够使低游离甲醛含量脲醛树脂胶粘剂快速固化的现象,说明了体系pH值降低是脲醛树脂胶粘剂固化的关键之一。低游离甲醛含量脲醛树脂胶粘剂用铵盐固化时,固化速度变得很慢,其主要原因之一也是由于体系pH值降低较慢、降幅较小所致。

因此,经典理论认为树脂结构、体系pH值是脲醛树脂固化速度的决定因素。实验与生产实践也证明了pH值对脲醛树脂固化速度的重要影响。

按照胶体学说,脲醛树脂是胶体,电解质的加入将有助于脲醛树脂的凝胶、固化。据报道,在脲醛树脂中添加食盐既可提高其固化速度,又可降低成本,这已被美国工业界普遍采用。胶体学说认为,添加食盐使胶粒的双离子层变薄,胶粒不稳定,凝结加速,并合理地解释了过程中pH值微小的变化。不过,研究表明氯化钠虽然确实能够加速脲醛树脂的固化,但是效果非常有限^[11]。

另外,在脲醛树脂合成过程中和合成功后加入氯化钠,脲醛树脂的贮存期并无很大变化,说明脲醛树脂的胶体成分并不很大。

3.4 脲醛树脂固化前后的外观

按照胶体学说,由于脲醛树脂属于胶体,即使高摩尔比的脲醛树脂起初是透明的,存放一段时间后应会变成乳白色,脲醛树脂固化后的断面有球形构造。事实上,脲醛树脂即使合成初期是透明的,存放一段时间后都变成乳白色,并且氯化铵、硫酸铵作固化剂的脲醛树脂固化后的外观确实如上所述。

但是,研究发现^[11],即使脲醛树脂固化前是乳白色的,当使用过硫酸铵作固化剂时,不同摩尔比(0.8~1.2)的脲醛树脂固化后均断面平滑、外观透明。另外,相同摩尔比的脲醛树脂合成工艺不同时,产品的外观也完全不同。如,摩尔比为1.05的脲醛树脂根据合成工艺不同其外观可以是乳白的,也可以是透明的;并且如果合成工艺合适,脲醛树脂贮存1个月后仍然能够保持透明。

观测脲醛树脂固化前后的外观可以推断,脲醛树脂具有一定的胶体性质,但可能不完全属于胶体;不同反应条件下合成的脲醛树脂其性质不同、不同固化剂作用下其固化机理可能不同。

当然,脲醛树脂的固化过程是很复杂的,其固化速度除了跟体系pH值有关外,还跟树脂的合成工艺、树脂结构等有关。更多的研究、实践还有待于进一步深入。

4 脲醛树脂固化的经典理论与胶体学说存在的问题

4.1 经典理论存在的问题

经典理论虽然在脲醛树脂固化机理解释与实际应用中发挥了重要作用,为解决脲醛树脂存在的问题做出了重大贡献,但是仍然有一些现象难以得到圆满解释,如:摩尔比低于1.0的脲醛树脂在强酸或者过硫酸盐作固化剂时能够快速固化成固体;用氯化铵、硫酸铵作固化剂时,脲醛树脂固化后呈不透明的乳白色、断面粗糙,而当使用过硫酸盐作固化剂时则固化后的树脂透明、断面平滑;摩尔比低于1.0的脲醛树脂胶接的制品仍然具有较高的胶接强度。

4.2 胶体学说存在的问题

胶体理论虽然对解决脲醛树脂存在的诸如甲醛释放问题、耐水性问题提出了新思路,但是到目前为止还没有充分发挥作用,还有很多问题难以解释,如:较高摩尔比(1.5左右)脲醛树脂与低摩尔比(如1.1以下)脲醛树脂相比,耐水性、胶接强度完全不同;虽然用氯化铵、硫酸铵作固化剂时,脲醛树脂固化后呈不透明的乳白色、断面粗糙,显示了胶体性质,但当使用过硫酸盐作固化剂时则固化后透明、断面平滑;氯化钠加入脲醛树脂中对其贮存期影响不大等。

5 结 论

脲醛树脂的固化机理主要符合经典缩聚理论,但同时也有一些方面与胶体学说相符。经典缩聚理论在实际应用中对解决脲醛树脂及其制品的甲醛污染问题、耐水性问题等方面发挥了重要作用,而胶体学说虽然提出了解决脲醛树脂甲醛释放等问题的新思路,但还没有得到很好的实践验证。

可以说,脲醛树脂既具有普通热固性树脂的特点,同时某些方面又具有胶体的性质。因此,脲醛树脂固化的经典理论与胶体学说都在一定条件下发挥作用。为了很好地解决脲醛树脂实际应用中存在的甲醛污染等问题,更加深入地进行脲醛树脂固化机理方面的研究是非常必要的。

参 考 文 献

- [1] 李建章,周文瑞,张德荣. 室内空气中的甲醛污染与解决办法 [J]. 中国林业产业, 2004(7): 51~55.
- LI J Z, ZHOU W R, ZHANG D R. Formaldehyde pollution in indoor air and its resolving methods [J]. China Forestry Industry, 2004(7): 51~55.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局.GB18580—2001 室内建筑装饰装修材料——人造板及其制品中甲醛释放限量[S]. 北京:中国标准出版社, 2002.

- General Administration of Quality Supervision Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB18580—2001 *Formaldehyde emission limit of inner building decoration and filament material \ wood based boards* [S]. Beijing: Standards Press of China, 2002.
- [3] 孙振鷺, 吴书泓. 脲醛树脂的结构与形态——脲醛树脂胶体理论及其进展[J]. 林业科学, 1993, 29(1): 49–56.
- SUN Z Y, WU S H. Structures and morphology of UF resin introduction of colloidal theory and its progress of UF resin [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 1993, 29(1): 49–56.
- [4] PRATT T J, JOHNS W E, RAMMON R M, et al. A novel concept on the structure of cured urea-formaldehyde resin [J]. *J Adhesion*, 1985, 17(4): 275–295.
- [5] 夏至远. 木材工业实用大全·胶粘剂卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- XIA Z Y. *Practical technique of wood industry · Wood adhesives* [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1996.
- [6] MYERS G E. Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins [J]. *Wood Science*, 1982, 15(2): 127–138.
- [7] GAO W, LI J Z, ZHOU W R. Uron structure in reducing free formaldehyde content and emission of UF resin and plywood [C]// *Proceedings of the 3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena*. Beijing: WCARP, 2006.
- [8] 黄泽恩, 孙振鷺. 脲醛树脂模型化合物的水解[J]. 木材工业, 1992, 6(1): 17–20.
- HUANG Z E, SUN Z Y. Hydrolysis of the model compounds of urea-formaldehyde resin [J]. *Wood Industry*, 1992, 6(1): 17–20.
- [9] FLORY P J. *Principles of polymer chemistry* [M]. New York: Cornell University Press, 2003: 478–479.
- [10] MUKHERJEE S. Binder composition with low formaldehyde emission and process for its preparation: United States, 4, 992, 519 [P]. 1991-02-12.
- [11] FAN D B, LI J Z, ZHOU W R. Curing characteristics of low molar ratio urea-formaldehyde resins [C]// *Proceedings of the 3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena*. Beijing: WCARP, 2006.

(责任编辑 李文军)

《中国林学(英文版)》征稿启事

《中国林学(英文版)》(Forestry Studies in China)始创于1992年,是一份由北京林业大学主办的全英文刊物,目前为季刊,大16开本。主要发表经同行评议的研究论文、简报、综述。内容包括森林生态学、森林培育学、森林经理学、林木遗传与育种、林木生理学、森林病虫害防治、森林资源信息管理、林业经济学、以及林业相关学科如水土保持科学、木材科学与技术、林产品加工等,面向国内外征稿和发行。

《中国林学(英文版)》致力于促进国内外林业领域科研人员的学术交流,缩短中国与其他国家在相关领域的差距。本刊从2007年开始与全球著名的学术出版机构——德国Springer出版社正式合作出版,全文链接于SpringerLink数据库,并委托其代理本刊在中国大陆以外地区的发行权,进一步加快了本刊的国际化步伐。详细信息请登录<http://www.springer.com/journal/11632>。

《中国林学(英文版)》为中国科学技术信息所核心刊物、中国期刊网全文数据库、万方数据库刊源期刊。目前收录、检索本刊的国外著名的检索机构、数据库有CA(美国化学文摘)、JA(俄罗斯文摘杂志)、CABI(国际农业与生物科学中心)等。

地址:北京市清华东路35号北京林业大学148信箱《中国林学(英文版)》编辑部

邮编:100083

电话:010-62337915

Email:pjcheng@bjfu.edu.cn