

氯化铵-甲醛体系的研究

I. 氯化铵-甲醛体系pH值的研究

吴书泓 孙振鸾

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

本文阐述了温度、浓度和尿素及其羟甲基衍生物对氯化铵-甲醛体系pH值的影响。试验中发现: 1) 体系的pH值随温度的上升而增加, 随甲醛浓度的增加而下降; 2) 加入尿素和羟甲基脲化合物使体系的pH值下降。而且, 尿素能使pH值下降约1个pH单位。

氯化铵是脲醛树脂常用的固化剂。它价格便宜, 处理方便, 适用期同固化时间的比值高^[1], 能与脲醛树脂中的甲醛起反应, 使体系pH值降低到3.5左右, 促使脲醛树脂固化。因此, 研究 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCHO}$ 体系pH值的变化具有现实意义。

一般认为, 导致氯化铵-脲醛树脂体系pH值降低的化学反应是:

$4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{HCHO} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 氯化铵的水解: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$ 但是, 就现有文献资料来看, 氯化铵与甲醛反应并非如此简单, 其中有若干中间产物存在。为了弄清氯化铵-脲醛树脂体系固化过程与pH值的关系, 首先将此体系简化, 从 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCHO}$ 体系入手进行研究。

本文根据工业生产中脲醛树脂的游离甲醛含量和固化时氯化铵的使用量, 设计试验条件, 观察了温度和甲醛浓度对 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCHO}$ 体系pH值的影响。同时发现在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCHO}$ 体系中加入一定浓度的尿素及其衍

生物, 也会降低体系的pH值, 从而使该体系的研究变得更为复杂, 这也为进一步研究脲醛树脂固化问题提供了参考。

试 验 部 分

一、仪器与设备

1. 美国Orion Research 701数字显示pH计, Ag-AgCl复合电极;
2. 上海pH₈₋₂型酸度计, 231型玻璃电极;
3. 辽阳LB-801型超级恒温水浴。

二、试验条件与办法

1. 药品

- 1) 甲醛: 分析纯, 浓度36.33%, 北京化工厂生产。
- 2) 尿素: 分析纯, 北京化工厂生产。
- 3) 氯化铵: 分析纯, 北京化工厂生产。
- 4) 单羟甲基脲: 本实验室自行制备与提纯^[2]。
- 5) 二羟甲基脲: 同4)

2. pH值的测定

1) 使用701A型数字显示 pH计的测定步骤

将已配好的试剂, 用移液管吸取若干毫升, 加入具塞刻度试管, 用蒸馏水定容, 然后放入恒温水浴, 用电磁搅拌使反应试剂混合均匀, 再插入Ag-AgCl复合电极, 温度恒定后, 读取pH计显示出的稳定的数据。

2) 使用pH_{S-2}型酸度计的测定步骤

移液管吸取试剂置于容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度, 摇匀, 立即放入恒温水浴, 按一定的时间间隔, 取出并测定其pH值, 直至读数恒定。

结果与讨论

一、NH₄Cl-HCHO体系 pH值 随温度的变化

温度对NH₄Cl-HCHO体系pH值 有一定的影响(见图1)。由试验可知, pH值随温度的升高而缓慢地增加。在40℃左右pH值变化较小, 45~60℃pH值上升较快。但是, 在脲醛树脂体系中, 加入氯化铵后, 随着温度的上升, pH值下降^[3]。这说明, 脲醛树脂固化过程中所发生的变化, 远比本文所研究体系的pH值变化情况复杂得多。

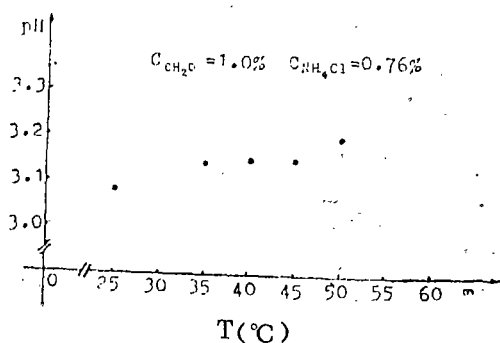


图1 温度对NH₄Cl-HCHO体系pH值的影响

二、NH₄Cl-HCHO体系pH值与甲醛浓度的关系

试验结果表明, NH₄Cl-HCHO体系中的甲醛浓度越高, pH值越低, 变化情况见

图2。

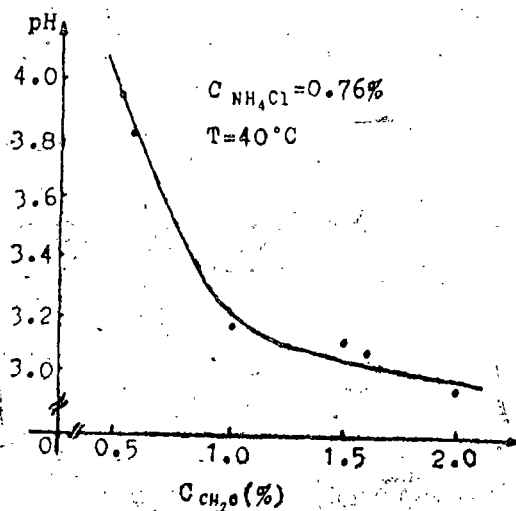
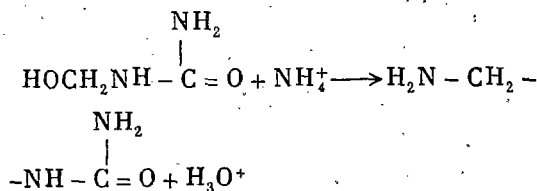


图2 甲醛浓度对NH₄Cl-HCHO体系pH值的影响

这是因为反应物甲醛浓度的增大, 使氯化铵与甲醛反应的平衡向生成酸的方向移动⁽⁴⁾。因此, 在使用氯化铵做脲醛树脂固化剂时, 树脂中的游离甲醛要保持一定的浓度。若甲醛浓度太低, 对树脂的固化产生一定的影响。

三、尿素对NH₄Cl-HCHO体系pH值的影响

一般认为, 尿素是碱性化合物, 加入尿素会降低该体系中甲醛的含量, 从而提高体系的pH值。但是, 试验结果表明, 相反它会使NH₄Cl-HCHO体系的pH值下降约1个pH单位(见图3)。日本的関根吉郎曾提出⁽⁵⁾, 在尿素与甲醛反应的初级阶段, NH₄⁺能与羟甲基脲反应, 使体系的pH值下降, 反应方程式如下:



从试验结果还可以看到, 随着尿素浓度的增大, pH值趋于恒定。

四、羟甲基脲对NH₄Cl-HCHO体系pH值的影响

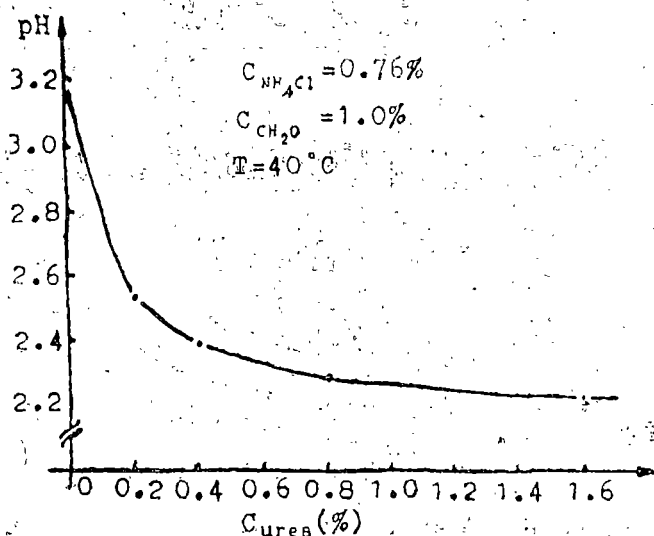


图3 尿素对 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系pH值的影响

单羟甲基脲、二羟甲基脲对 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系pH值的影响, 详见图4。

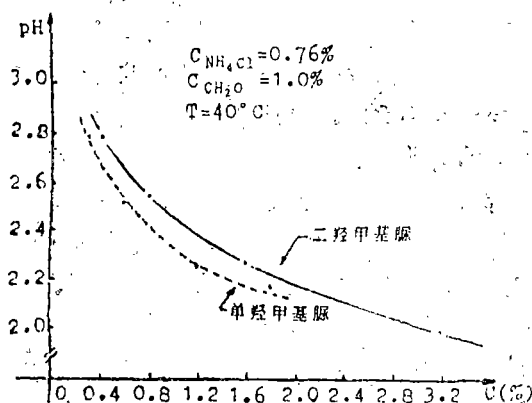


图4 羟甲基脲对 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系pH值的影响

由此可见, 单羟甲基脲、二羟甲基脲对 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系pH值的影响, 其现象与尿素产生的影响相同。同时说明氯化铵-脲醛树脂体系固化过程中pH值的变化, 不但是氯化铵与甲醛反应以及氯化铵水解在起作用, 而且还有其它反应, 如尿素的羟甲基衍生物与氯化铵反应的协同作用的影响。

结 论

通过对 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系pH值的研究, 我们可以知道:

1. $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系的pH值受到温度的影响, 并且随温度的升高而增大。

2. 甲醛的浓度影响 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系的pH值, 甲醛浓度越高, 体系的pH值越低。

3. 尿素能使 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系的pH值下降, 并且随着尿素浓度的增加, 体系的pH值趋于恒定。

4. 羟甲基脲也会降低 $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ 体系的pH值。而且, 尿素能使pH值下降一个单位。

参考文献

- (1) F.F.P.科尔曼等, 1985, 木材学与木材工艺学原理—人造板, 中国林业出版社, 63.
- (2) Ludlam, P. R., 1973, Thin-layer Chromatograph of simple urea-formaldehyde-methanol reaction products, Analyst, 98, 107—115.
- (3) Pizzi, A., 1983, Wood Adhesives—Chemistry And Technology, Marcel Dekker, Inc., 90.
- (4) Frederic Welker J., 1964, Formaldehyde, Reinhold Publishing Corporation, 519.
- (5) 関根吉郎, 1955, 尿素, ホルムアルデヒド初期反応におけるアンモニアの影響, 工业化学杂志, 59, 1369.

应用DSC方法对脲醛树脂氯化铵固化反应的研究

刘若工

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

应用差示扫描量热法(DSC)研究表明,液体脲醛树脂加入氯化铵后,在敞开体系中,温度在100℃前出现明显的放热峰,峰顶温度在一定的放置时间内不变,对应的放热量有下降的趋势;峰顶温度和峰高随氯化铵增加而变化,在氯化铵用量到达1.5%左右时(以固体树脂计),二者均不再变化。

作者认为,放热峰对应于树脂的初步固化,与羟甲基消耗有关。采用Kissinger方法求出反应的活化能为 $80 \pm 3 \text{ kJ/mol}$,反应级数1.5。

前 言

脲醛树脂作为一种粘合剂材料广泛应用在木材工业中,由于它是一种热固性树脂,其固化过程的参数影响到固化产物的结构、人造板产品性能及耐久性。

采用热分析技术可直接跟踪化学及物理变化的热效应,也是研究木材粘合剂固化行为的有效手段^[1-3]。水町浩曾使用差热分析(DTA)方法测定了在不同木粉存在条件下不加固化剂时脲醛树脂固化反应的活化能^[4]。S. Chow等也用DTA、热分析、红外

A Study on $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ System

1. The pH Value Variation of $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ System with Temperature, Concentration, Urea and Methylolurea Compounds

Wu Shuhong Sun Zhenyian

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

This study focuses on the effects of temperature, concentration, urea and methylolurea compounds on the pH values of $\text{NH}_4\text{Cl-HCHO}$ system. Through experiment, the results are obtained as follow: 1) the pH values of the system increase with rise of temperature and decrease with increase of formaldehyde concentration, 2) addition of urea methylolurea compounds makes the pH value decrease by approximately 1 pH unit.