

脲醛树脂模型化合物的水解*

黄泽恩 孙振鸢

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 本工作合成了脲醛树脂模型化合物亚甲基二脲、Uron和5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮,并测定了它们在pH=4和80℃温度下的水解率。这三个模型化合物在酸性介质中的稳定性为:Uron>亚甲基二脲>5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮。

关键词 脲醛树脂;模型化合物;水解率

脲醛树脂成本较低,是木材工业中使用最广泛的胶粘剂之一。但在使用过程中,有两个问题没有得到解决,即制品的水解性能和毒性(甲醛气味)。这两个问题除受树脂工艺性能和产品生产工艺影响外,还受树脂本身分子结构稳定性这一根本因素的影响。

众所周知,在脲醛树脂固化过程中主要

生成亚甲基桥键 $\text{--N--CH}_2\text{--N--}$ 和少量的二亚甲基醚键 $\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--}$ 。在酸、碱作用下特别是在酸的作用下,这些键容易发生水解,在C—N键或C—O键处发生断裂,影响产品的胶合性能,直接导致产品耐水性下降,同时释放游离甲醛。有文献介绍^[1],在链状结构的树脂分子中,亚甲基桥键的耐水解性能明显高于二亚甲基醚键结构。只有在较低的pH值下才利于亚甲基桥键生成,这就是为什么目前许多新胶种的生产工艺均特别注意酸性阶段的缩合过程,试图降低酸性阶段的pH值以及延长酸性阶段缩合时间,以达到增加亚甲基桥键之目的。

随着仪器分析手段的提高^[2,3],人们发现在脲醛树脂合成及固化过程中,可能有一种六元环的结构生成,这种环结构可能是Uron环或三嗪酮环。根据红外光谱计算^[4],

这种结构本身有较高的稳定性,它的稳定性甚至超过链状结构中亚甲基桥键的稳定性。

本工作的目的就是合成相应的脲醛树脂模型化合物,定量地测定它们在酸性介质中的水解速度,直观地比较链状结构中亚甲基桥键和环状结构Uron环、四氢三嗪酮环的稳定性和耐水性,从而评估它们在树脂中对提高树脂分子耐水性所起的作用。

实 验

一、脲醛树脂模型化合物的合成

1. 亚甲基二脲的合成^[5]

在500ml圆底烧瓶中加入200g尿素(3.33 mole)、1g磷酸和160ml水及15g浓度为36%的甲醛溶液(0.18mole),室温下搅拌至尿素完全溶解,并放置24小时,再在冰箱中(-10℃)放置24小时。然后将反应混合物用冷水预热至室温,过滤,粗产物用水重结晶。产物用冷水和冷甲醇洗涤两次,真空干燥,重8.0g,产率33.7%。产物熔点204℃(未经校正,文献值208℃)。元素分析结果(中科院化学所元素分析组测试,括号内为理论计算值):C: 27.07 (27.27); H: 6.12 (6.10); N: 41.96 (42.41)。

2. Uron的合成^[6]

Uron的合成完全按文献[6]中的方法合成。产物元素分析(同上): C: 35.48

收稿日期: 1991.4.12.

*本研究为国家自然科学基金项目。

(35.29); H: 6.02 (5.92); N: 27.42 (27.44)。

3. 5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮的合成^[7]

用文献〔7〕中合成5-取代基-2(1)-s-四氢三嗪酮的类似方法,合成5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮。

24g二羟甲基脲(0.2mole, 根据文献〔4〕合成)溶于30ml水中,在冷水冷却的同时,向其中加入13.7g浓度为65.7%的乙胺溶液(0.2mole),加热。在90—100℃下回流2小时,减压浓缩,将所得的粗产物用乙醇重结晶,产物为无色块状晶体,重11.2g,产率43.4%。

用33.3g浓度为36%的甲醛溶液(0.4mole)和12g尿素(0.2mole)代替24g二羟甲基脲(0.2mole)进行与上述相同的反应,得到相同产物10.1g,产率为40.0%。产物用KNAUER冰点下降仪测得分子量为129.5(理论值129.2)。¹H—NMR (Varian EM—360, 60兆赫, 溶剂为CDCl₃) δ: 1.10 (三重峰, 3H, —N—CH₂CH₃), 2.77 (四重峰, 2H, —N—CH₂CH₃), 4.20 (单峰, 4H, —NH—CH₂—N—), 5.91 (单峰, 宽, 2H, —NH)。

二、脲醛树脂模型化合物水解率的测定

模型化合物在酸性条件下水解,生成含羟甲基(—CH₂OH)的化合物。该化合物进一步水解产生尿素和甲醛。用碘量法滴定水解后反应体系中的羟甲基和甲醛总量,即可测出模型化合物的水解率。

1. 水解反应条件

把模型化合物配制成浓度为0.1M、pH值为4.0的缓冲溶液,在80℃的恒温水浴中加热水解。

2. 溶液的配制

0.1M亚甲基二脲:在分析天平上称取1.3219g亚甲基二脲,用pH为4.003的邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液溶解并稀释至

100ml。配制的溶液pH为4.01。

0.1M的Uron:称取0.5105g的Uron,用pH4.008的缓冲溶液溶解并稀释至50ml。配制的溶液pH值为4.02。

0.1M的5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮:称取1.2917g样品,用pH为4.003的缓冲溶液溶解并稀释至100ml,由于样品分子具有碱性,配制的溶液pH值为5.39。改用pH为3.0的缓冲溶液(由20.40ml、0.1M的HCl和25.00ml、0.2M的邻苯二甲酸氢钾混合后加水稀释至100ml所得)溶解并稀释,所得溶液pH值为3.96。

3. 碘量分析法

取水解后的模型化合物溶液10ml于碘量瓶中,加适量水稀释,然后向其中加入25ml、0.1N的碘溶液,再加入6ml、2N的NaOH溶液,摇匀。室温下放置20分钟,向反应混合物中加入15ml、2N的H₂SO₄溶液,然后立即用0.1N的Na₂S₂O₃标准溶液滴定,另取10ml、0.1M的未加热水解的模型化合物溶液作空白试验。

结果与讨论

亚甲基二脲(UFU)水解首先生成单羟甲基脲(UF)和尿素(U),UF进一步水解生成甲醛(F)和尿素(U)。因此用碘量法滴定的水解反应体系中F和UF总量即为UFU的水解量。

Uron水解生成二羟甲基脲(FUF),FUF进一步水解生成UF、F和U,因此一分子Uron水解后消耗二分子碘。

5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮水解后开环生成C₂H₅NHCH₂NHCONHCH₂OH,它可能进一步水解生成乙胺和FUF。但将5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮在0.1N的HCl介质中水解达到平衡(5分钟以后)时,一分子反应物消耗一分子碘。水解后的产物经红外光谱鉴定,在820cm⁻¹附近没有环状结构吸收峰(见图1),表明水解后三嗪酮环全部开环,但产物没有进一步水解生成

FUF, 因此一分子 5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮水解后消耗等量的碘。

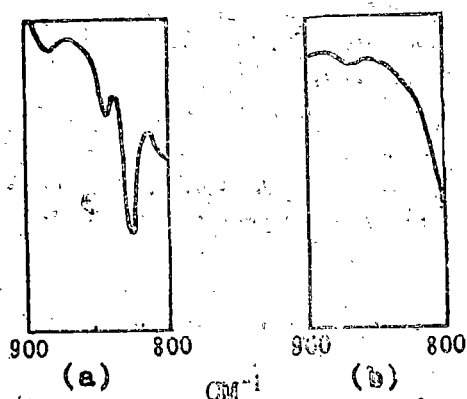


图1 5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮在水解前 (a) 和水解后 (b) 的红外光谱

根据上面分析的结果, 用碘量法测出模型化合物水解后的碘消耗量, 即可计算出模型化合物的水解率。

取10ml的0.1M模型化合物溶液, 在80℃的恒温水浴中加热水解, 分别测定在5、10、15、30、60和120分钟时的水解率(见表1)。

表1 脲醛树脂模型化合物在不同时间下的水解率 (pH4.0, 80℃)

反应时间 (min)	5	10	15	30	60	120
亚甲基二脲	7.90	17.91	25.70	39.48	49.82	51.04
Uron	0	0	0	0	0.85	0.80
三嗪酮	74.73	87.18	94.76	100	100	—
三嗪酮*	35.83	53.74	62.65	72.40	76.64	77.20

* 5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮在 pH 为 5.39 下的水解率

图2是三个模型化合物的水解率—水解时间曲线。从图中曲线可以看出: Uron在pH4.0和温度80℃的条件下水解速度最慢, 达到平衡时水解率只有1%左右; 亚甲基二脲在水解60分钟后达到平衡, 水解率达51%; 而5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮最不稳定, 在pH5.39的条件下, 加热5分钟即有

近36%的反应物发生水解, 60分钟达到平衡, 水解率为77%, 而在pH4.0的条件下水解速度非常快, 仅5分钟即水解75%, 30分钟完全水解开环。

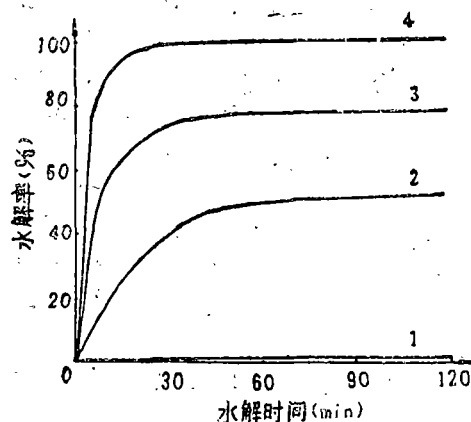


图2 脲醛树脂模型化合物水解曲线

- 1—0.1M的Uron, pH4.02;
- 2—0.1M的UFU, pH4.01,
- 3—0.1M的5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮, pH5.39,
- 4—0.1M的5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮, pH3.96

因此这三个模型化合物在酸性条件下的耐水解性能顺序为: Uron>亚甲基二脲>5-乙基-2(1)-s-四氢三嗪酮。

结 论

在脲醛树脂分子中, Uron环的结构稳定性远远高于亚甲基桥键, 而亚甲基桥键比二亚甲基醚键耐水性高, 所以脲醛树脂分子中如果有Uron环结构存在, 则可能提高树脂分子整体的稳定性和耐水性。因此提高脲醛树脂中Uron环和亚甲基桥键的含量, 就可以提高树脂的耐水性, 同时降低产品的游离甲醛的释放量, 而三嗪酮环结构很不稳定, 对提高树脂分子的稳定性作用不大。

(责任编辑: 袁东岩)

参考文献

- [1] Myers, G.E., 1982, Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins, *Wood Science*, 15 (2) : 127-138.
- [2] Myers, G.E., 1981, Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26: 747-764.
- [3] Tomita, B., Hirose, Y., 1976, Urea-formaldehyde resins, NMR study on base-catalyzed reaction of formaldehyde with urea in deuterium oxide, *J. Polym. Sci.*, 14: 387-401.
- [4] Noskova, M.P., Kondratov, O.I., Pshenitsyna, V.P., 1978, Calculation and interpretation of the vibrational spectrum of the Uron molecule, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 29 (2) : 361-363 (Russ.).
- [5] Ludlam, P.R., 1973, Thin-layer chromatography of simple ureaformaldehyde-methanol reaction products, *Analyst*, 98: 107-115.
- [6] Egginton, C.D., Vale, C.P., 1969, The structure and properties of some Urons and thiourons, *Textile Res. J.*, 39: 140-147.
- [7] Burke, Wm. J., 1947, Synthesis of tetrahydro-5-substituted-2(1)-s-triazones, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, No. 9, 2136-2137.

Hydrolysis of the model compounds of urea-formaldehyde resin

Huang Zeen Sun Zhenyuan

(Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract In this study, three model compounds of urea-formaldehyde resin, such as methylene diurea, Uron and tetrahydro-5-ethyl-2(1)-s-triazone, were synthesized. The rate of hydrolysis in pH 4.0 buffer solution at 80°C was measured with iodimetric method. The result showed that the stability order of the model compounds in acid condition was Uron > methylene diurea > tetrahydro-5-ethyl-2(1)-s-triazone.

Keywords UF resin; Model compound; Rate of hydrolysis

用细菌作为真菌的生物控制剂

该项研究通过麦芽糖-琼脂或非琼脂作培养基的实验室试验,对细菌作为生物控制剂防治木材腐朽真菌的防治效率进行了评估。

通过细菌处理表现出的抑制霉菌与变色菌的作用进一步证实了可用生物控制真菌的设想。已被杀死的或未被杀死的细菌均可获得对木材腐朽真菌的控制作用,因而这种作用似乎在于合成的抗真菌成分,而不是与真菌的生存竞争或对真菌的寄生作用。抗真菌代谢物的生成有益于生物控制系统,因为这种作用被控制的生物体就会死亡,或是说抗真

菌的代谢物本身可以处理木材。在该研究中 *St. rimosus* 是最有效的细菌。已经知道 *St. rimosus* 品系能产生抗菌素,如土霉素、四环素及抗菌剂龟裂杀菌素。进一步的研究工作正在继续,目的是确定 *St. rimosus* 滤出液中抗真菌成分的存在和优化。然后开始进行较大规模的木材保护试验,该研究结果由木材防腐国际研究组发表,文献号为 IRG/WP/1493。

(袁东岩译自美国林产品学会〈简报〉 Vol. 5, No. 3)