

尿素與甲醛反應性之研究

王恩華*

劉正字**

【摘要】尿素與甲醛於不同 pH 值之下反應，求其加成及縮合反應之反應速率及活化能。其結果為加成反應速率於酸性及鹼性下快，而 pH 值 5 至 8 時反應速率慢；縮合反應速率於酸性下快，pH 值 6 以上時反應速率幾乎為零。加成反應之活化能大者，反應速率小；而活化能小者反應速率較快。

Studies on the Reactivity of Urea and Formaldehyde

Un-hwa Wang ·

Cheng-tzu Liu . .

Summary

【Abstract】 The objectives of this study were to investigate the influence of pH value on the reactivity of urea and formaldehyde. The results observed were: The rate of addition reaction of urea and formaldehyde was faster in acid and alkali condition and slower in neutral condition. The rate of condensation reaction reaction was faster in acid condition while it was scarcely take place in neutral or alkali condition. The activation energies of addition reaction were 13.99 KCal/mole in pH 4, 13.55 KCal/mole in pH 9.5, and 14.14 KCal/mole in neutral condition, that might explain the facts that the rate of addition reaction in acid and alkali condition was faster than neutral condition.

一、前言

尿素甲醛樹脂膠合劑因其具備價廉、常態膠合力強、水溶性操作方便、常溫加硬化劑即可硬化等優點，為目前台灣木業界廣為應用之木材膠合劑。然而尿素膠因其耐沸水膠合力差且具有老化性，故用於製造第二類 (Type I) 合板，如欲改良尿素膠之性質，則必先了解尿素與甲醛之反應性。

尿素具有四個可置換氫原子，其官能基性 (Functionality) 為四，而甲醛官能基性為二，故二者可反應生成三次元空間格子 (Three Dimension Space Lattice)，且尿素與甲醛之反應受摩爾比、反應液 pH 值、濃度、溫度及時間所影響，其反應非常複雜。尿素與甲醛作用能生成樹脂狀物質於 1884 年即為人所發現，1896 年 Goldschmidt⁽¹⁾ 以不同比例之尿素與甲醛於酸性下反應，得到不溶、白色稱為 Goldschmidt's Compound 之顆粒狀物質，分析其化學實驗式為 $C_5H_{10}N_4O_3 [CH_2=NOCHNCH_2NH \cdot CONHCH_2OH]_x$ 。1908 年 Einhorn 與 Hamburger 以尿素與甲醛在鹼性下反應，而分離出白色結

* 國立中興大學森林系助教

* Assistant, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

** 國立中興大學森林研究所教授

** Professor, Research Institute of Forestry, National Chung-Hsing University.

晶且易溶之羥甲基尿素 (Methylol Urea) $[\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}]$ 與二羥甲基尿素 (N,N-dimethylol Urea) $[\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2]$ 。據三輪一郎⁽⁴⁾記載栗山氏於酸性溶液中以二羥甲基尿素與尿素反應，縮合生成次甲基尿素，由實驗證明對羥甲基化甲醛而言，其為一次反應式。在相同反應條件下，溫度由 15°C 至 27°C 其反應活化能為 18Kcal/mole 。門協氏以 1 摩爾甲醛與 0.04 摩爾尿素在 0.1N 醋酸溶液中於 20°C 反應，測定其羥甲基化反應速率常數與次甲基化之反應速率常數，發現後者為前者之二倍多。G Smets 以用碳酸鈉調 pH 為中性之甲醛與尿素反應，摩爾比為 1 : 1 求得其加成反應之活化能為 14.5Kcal/mole ，縮合反應之活化能為 $19 \sim 20\text{Kcal/mole}$ ，此意味在中性情況下加成反應較縮合反為容易。

本實驗乃於固定之摩爾比及溫度下，求不同 pH 值之尿素與甲醛加成及縮合反應之反應速率及其活化能。

二、試驗材料

本試驗所用甲醛液 (福馬林、濃度 36.88%)、尿素及定量所用亞硫酸鈉、碘等化學藥品皆為一級試藥。

三、試驗方法

(一)、尿素與甲醛之反應

由預備實驗求得較有利於反應速率測定之反應條件為尿素：甲醛：水 = 1 : 1 : 10 (摩爾比)，反應溫度為 30°C 、 40°C 及 50°C 。其方法為取 1 摩爾甲醛液以酸或鹼調至所需 pH 值，於三口燒瓶中以恒溫水浴器加熱至反應溫度；取 1 摩爾尿素完全溶解於 10 摩爾蒸餾水中，加溫至反應溫度，倒入三口燒瓶中此時為反應開始，測定反應液 pH 值。於反應過程中每隔一定時間取反應液測定未反應甲醛及羥甲基量，反應至適當時間停止反應。測定反應速率首需注意控制於固定反應溫度，時間需準確，另即取出反應液定量時要驟冷至室溫或將其稀釋以防止反應之繼續進行。

(二)、反應過程中甲醛之定量

以亞硫酸鈉法⁽²⁾定量之。其方法為取反應液 0.5 ~ 10 克，精稱之，加蒸餾水 20 cc 稀釋，再加指示劑 Thymolphthalein 調 pH 值使反應液呈無色；加入已調整 pH 至無色之 1 M 亞硫酸鈉 20 cc，此時反應液呈藍色以標定好之 0.2N 鹽酸滴定之。

$$\text{游離甲醛量}(\%) = \frac{\text{滴定 cc. 數} \times N(0.2\text{NHCl}) \times 3003}{\text{試料重}} \%$$

(三)、反應過程中羥甲基之定量

以碘法定量反應液中之甲醛量，此包括未反應之甲醛與羥甲基化甲醛之量。其方法為取約 0.5 克反應液精稱之，加蒸餾水 20 cc 稀釋，精確加入 50 cc 之 0.2 N 碘液，再加 10% 氫氧化鈉 15 cc，加基靜置 30 分鐘。加入 10% 鹽酸 20 cc，以標定好之 0.2 N 硫代硫酸鈉滴定之，並做空白試驗。

$$\text{甲醛與羥甲基化甲醛之量}(\%) = \frac{(\text{空白試驗滴定 cc. 數} - \text{含試料滴定 cc. 數}) \times N \times 1501}{\text{試料重}} \%$$

(四)、反應液比重之測定

於反應開始、中期及末期各取反應液，迅速冷卻至室溫，取固定量反應液於有準確刻度之稱量瓶中，精稱其重量則可求出其比重。又此為溶液中之反應其容積之變化很小，故所測比重值很接近而以三者之平均值為反應液之比重。

四、結果與討論

(一)、尿素與甲醛之加成反應速率

反應速率可藉觀測反應系中之反應物或生成物濃度變化速率以決定之。故在反應過程中每隔一定時間取出少量反應液，由試驗方法(1)可求出反應過程中游離甲醛之減少量，而游離甲醛之減少乃因其與尿素起加成反應生成羥甲基尿素或二羥甲基尿素；故游離甲醛量之減少速率即為加成反應之反應速率。以反應過程中未反應甲醛濃度之對數與反應時間之關係繪圖，其結果如圖 1a, 1b 所示，其為直線故對甲醛而言為一次反應 (first order reaction)，其反應速率常數 k (rate constant) 可以 $C = Ae^{-kt}$ ，即 $\log C = \log a - (\log e)kt$ 式計算之，所得結果如表 1 所示，式中：

C ：反應時間 t 時未反應甲醛之濃度 (mole/l)

a ：反應開始時甲醛之濃度 (mole/l)

t ：反應時間 (min)

$$\log e = \frac{1}{2.303}$$

未反應甲醛濃度 (mole/l) = 未反應甲醛 (%) $\times \frac{1000}{3003} \times$ 反應液比重

t 、 c 為已知，利用最小自乘法即可求得 k ，

而圖 1 a, b 之斜率即為 $-k/2.303$ 。在不同 pH 值下之加成反應速率由表 1 得知於強酸及強碱下尿素與甲醛之加成反應速率很快，而 pH 5 以下或 pH 8 以上隨 pH 值之減少或增加其加成反應速率增大甚速，但於中性附近 (pH 6 至 pH 8) 加成反應速率最慢且幾乎無變化。

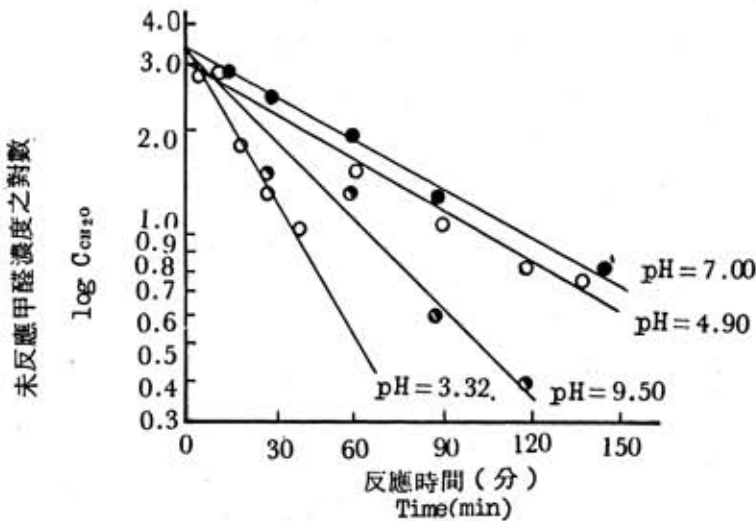


圖 1a. 尿素-甲醛加成反應一次反應圖

Fig. 1a. The first order reaction of CH_2O in $U + F \rightarrow UF$

U: urea, F: formaldehyde, UF: methylol compound

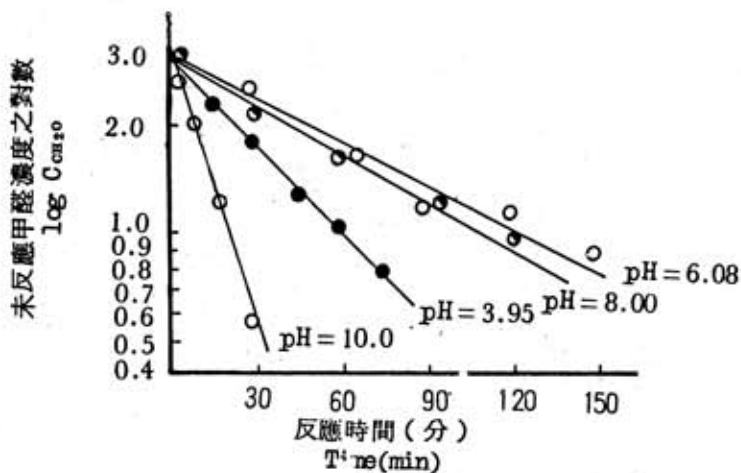


圖 1b. 尿素-甲醛加成反應一次反應圖

Fig. 1b. The first order reaction of CH_2O in $\text{U} + \text{F} \rightarrow \text{UF}$

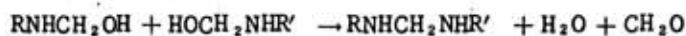
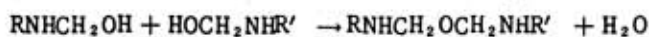
表 1 不同 pH 值之加成及縮合反應速率常數

Table 1. The rate constant of addition and condensation in different pH values.

反應 pH 值	3.32	3.95	4.90	6.08	7.00	8.00	9.50	10.0
加成反應速率常數 ($K_a \times 10^3 \text{min}^{-1}$)	297	187	10.1	9.00	990	970	239	57.7
縮合反應速率常數 ($K_c \times 10^3 \text{min}^{-1}$)	288	17.3	7.30	0.20	0.90	0.20	1.20	—

二、尿素與甲醛之縮合反應速率

由試驗方法(一)可求出反應過程中羥甲基之減少量，而根據 De Jong 實驗尿素與羥甲基作用會產生次甲基或醚鍵結之縮合反應，其反應式證實為下列三式：



故由反應過程中羥甲基之減少速率可求出縮合反應之反應速率。反應速率之計算方法與加成反應相同，其結果如圖 2 及表 1 所示。縮合反應於酸性下很快，且 pH 值愈低反應速率愈快。但於中性及鹼性下 (pH 6 以上)，縮合反應速率非常慢幾乎為零，圖 2 中 pH 7.0, 8.0, 9.5 之速率曲線幾乎與 pH 6.08 者重疊，故省略之。

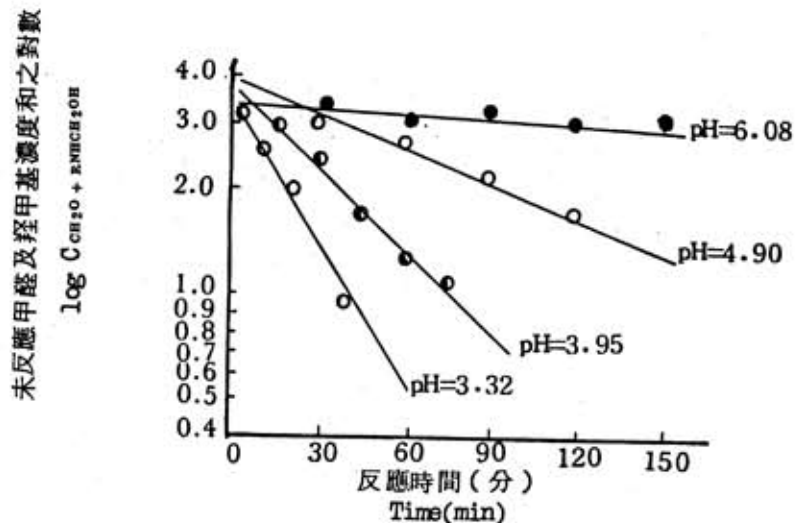


圖2. 尿素-甲醛縮合反應一次反應圖

Fig. 2. The first order reaction of methylol in $U+UF \rightarrow UMU$

U: urea , UF: methylol compound , UMU: methylene linkage compound

ㄅ、尿素與甲醛之加成及縮合反應速率與pH值關係

其結果如圖3所示。根據 De Jong 與 De Jonge⁽¹⁾對尿素與甲醛之化學動力學研究，其以 0.1 M 之尿素與甲醛溶液於 35 °F 在 pH 2 至 pH 11 反應，求羥甲基尿素及二羥甲基尿素之生成速率，其結果如圖4所示。二者皆為二分子反應 (bimolecular reaction)，反應速率與催化劑酸離子或碱離子之濃度成正比，而本實驗與前人之實驗結果相符。

De Jong 研究次甲基鍵生成之動力學，其實驗為以 1-3 M 濃度之溶液於 pH 4.1 至 pH 4.4 反應，發現其縮合反應皆為二分子反應 (bimolecular reaction)，反應速率與催化劑氫離子之濃度成正比，由反應速率曲線圖推測 pH 中性以上反應速率幾乎為零。本實驗實際測定 pH 6.0 至 pH 9.5 之反應速率皆非常小，故其反應速率與 pH 值關係之趨勢亦與 De Jong 實驗結果相符。其相異處可能因反應條件不同所致。

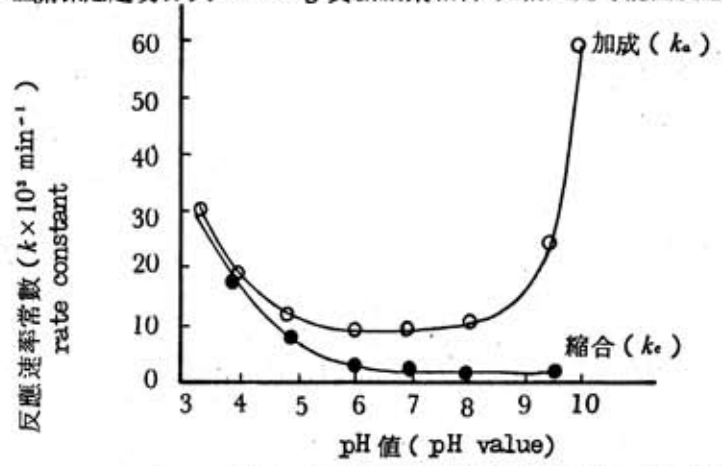


圖3. 尿素-甲醛加成及縮合反應速率與pH值關係

Fig. 3. The addition and condensation reaction rate constant of urea and formaldehyde in different pH value.

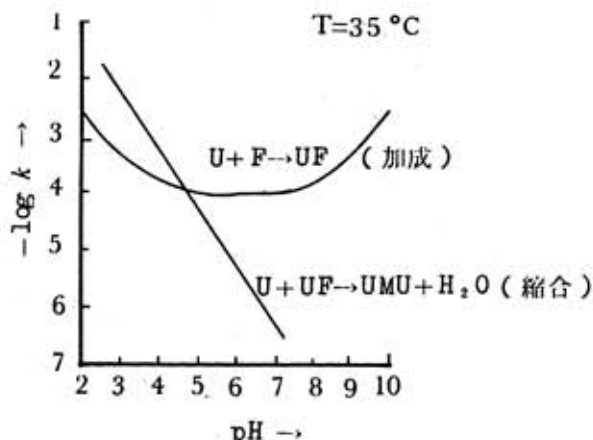


圖 4. De Jong 尿素-甲醛加成及縮合反應速率與 pH 值關係

Fig. 4. De Jong's the addition and condensation reaction rate constant of urea and formaldehyde in different pH value.

四、尿素與甲醛反應之活化能

化學反應之發生必先分子之互相碰撞，單位容積中所含分子數愈多，碰撞次數愈增，反應速率及愈大；然事實上大多數分子之碰撞並無反應，因反應之發生需一定之能量，分子必具超過此之能量，反應始能發生；此能量即“活化能”(Activation energy)。活化能愈大，於定溫下碰撞分子中具有足夠能量者愈少，反應速率因而緩慢。

活化能與反應速率之關係可以 Arrhenius⁽³⁾式 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 表示之，式中 A 為頻率因數 (Frequency factor)，k 為反應速率常數， E_a 為活化能。本實驗活化能之計算先以 $C = Ae^{-kt}$ 式求同一 pH 值於 30°C、40°C 及 50°C 之反應速率常數，其結果列於表 2。再利用 Arrhenius 式以反應速率常數之對數 ($\log k$) 與絕對溫度之倒數 ($\frac{1}{T}$) 繪圖，其結果如圖 5 所示為直線，而 $-E_a/2.303$ 為其斜率，由截距亦可算出 A 值；本實驗乃以最小自乘法求出活化能。根據 De Jong 實驗尿素與甲醛反應生成羥甲基尿素之反應活化能為 14 Kcal/mole，而 G. Smets 於中性下尿素與甲醛摩爾比 1:1，求得其加成反應之活化能為 145 Kcal/mole。本實驗所求尿素與甲醛加成反應之活化能結果如表 3 所示，由表 3 得知其加成反應之活化能值與前人實驗結果相近，且以酸性 (pH 4) 及鹼性 (pH 9.5) 下較低，而中性 (pH 7) 時較高；此與加成反應於酸性或鹼性下反應速率快而中性時反應速率慢之結果一致。此乃因尿素與甲醛之加成反應以酸或鹼為催化劑，反應物與催化劑結合生成一新的活化錯化合物 (Activated complex)，使反應循一較低活化能之途徑進行，因而反應速率增大。

另即反應速率大小受溫度影響甚鉅，一般均勻系之反應溫度上升 10°C，反應速率增加 2-3 倍，此結果由表 2 可觀測得之，故測定反應速率時反應溫度須準確之控制才不致影響所測實驗結果之精確度。

尿素與甲醛反應合成尿素膠時，若於酸性下反應則加成與縮合反應之反應速率皆很快，但由實驗之實際觀察發現會生成類似 Gold Schmidt's Compound 之白色沈澱物，導致合成之失敗；若於鹼性下反應則加成反應速率快，但縮合反應之速率很慢而不合於工業化大量生產之要求。故一般尿素膠之合成宜先於中性或微鹼性下生成羥甲基化合物，再調整 pH 為酸性促進其縮合反應而生成高分子膠合劑；然實際之反應條件尚須視使用者對膠合劑各性質之要求而決定之。

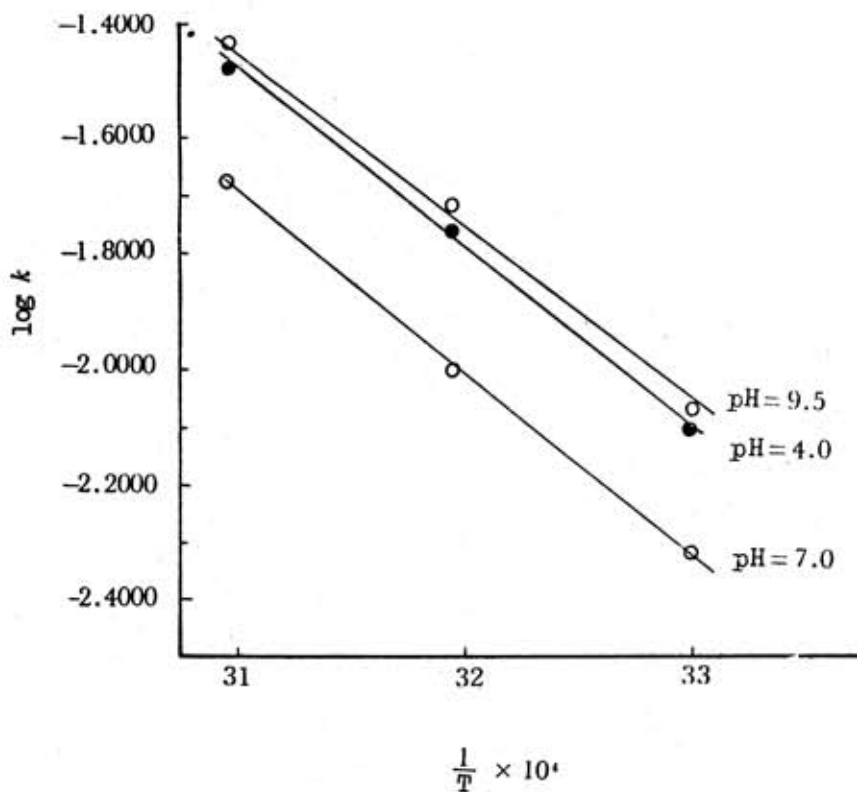


圖 5. 尿素-甲醛加成反應活化能 Arrhenius 圖

Fig. 5. Arrhenius plot for the reaction $U + F \rightarrow UF$

表 2 尿素-甲醛加成反應不同溫度之反應速率常數 k (min^{-1})

Table 2. The addition reaction constant rate of urea and formaldehyde

pH 值 溫度 Temp(°C)	4.0	7.0	9.5
30	7.80×10^{-3}	4.80×10^{-3}	10.6×10^{-3}
40	17.3×10^{-3}	9.90×10^{-3}	19.2×10^{-3}
50	32.7×10^{-3}	16.5×10^{-3}	46.2×10^{-3}

表 3 尿素-甲醛加成反應之活化能 (Kcal/mole)

Table 3. The activation energy of Urea-Formaldehyde addition reaction

P ^H 值	4.0	7.0	9.5
活化能 (Activation energy) Kcal/mole	1399	1414	1355

五、結論

- (一)、尿素與甲醛之加成反應於強酸及強鹼下，其反應速率非常快，但於中性附近（pH 6 至 pH 8）加成反應速率較慢且幾乎無變化。
- (二)、尿素與甲醛之縮合反應於酸性下很快，且 pH 值愈低反應速率愈快，但於中性及鹼性下（pH 6 以上），其反應速率非常慢，幾乎為零。
- (三)、尿素與甲醛於不同 pH 值之反應速率大小與其活化能有關，酸性及鹼性下加成反應之活化能低，故反應速率大；而中性下反應速率慢乃因其活化能高之原故。若欲加速其反應則可加入不同催化劑降低其活化能，而增大反應速率。

參考文獻

1. MARK, HERMAN F. et al (1965) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 2, 11-19.
2. HSE CHUNG-YUN (1974), Reaction pH of Urea Formaldehyde Resin as Related to Strength Properties of Southern Pine particle board, Mokuzai Gakkaishi, Vol. 20, No 10, 483-490.
3. J. PHILIP BROMBERG (1980), Physical Chemistry, 824-838.
4. 三輪一郎等 (1969), ユリ・ソラシン樹脂, 46~56, 167~172.