

1. 甲醛的出现、性质、反应、

生产和重要性

1.1 引言

甲醛是化学上最简单而工业上最重要的脂肪族醛。约一百年来人们生产并在工业上广泛使用甲醛。尤其因为甲醛的化学反应性强，而且价格便宜，所以它在有机合成中起着重要作用，在无数工业分支中被广泛用作化学试剂。甲醛是生产脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和酚醛树脂的重要原料，上述三种树脂在人造板（包括刨花板、纤维板和胶合板）生产中被用作胶粘剂。以甲醛为基础的产品长期以来作为纺织品和纸张生产的助剂。在油漆和某些泡沫塑料中甲醛也是重要的组成部分。除此之外，甲醛还是药品、炸药以及土壤消毒剂的重要原料。甲醛对蛋白质的变性作用使之可以用于防腐和消毒，在许多洗涤剂和化妆品中也含有少量甲醛。

有机物热分解时，如燃料燃烧（例如在汽车排放的废气中），会产生数量不等的甲醛。抽烟时也可以生成甲醛，一支香烟的烟雾中约含 4 mg 甲醛或者相当于 80 ppm。在一间普通大小的房间内，在 20 分钟内抽 20 支香烟，房间内空气中的甲醛浓度就有可能达到 0.4—0.6 ppm。

在许多工业部门中，少量的甲醛往往作为不受人们欢迎的副产物出现。木材工业中，在木材炭化、木材糖化和木材干燥时基于一定的条件，甲醛作为一种分解产品而生成。刨花板工业中，

如果生产中使用氨基类胶粘剂，则有可能散发出数量上不容忽视的甲醛。

甲醛的分子量为 30.03，是最简单的醛化合物。室温下呈气体。纯甲醛在湿空气中既不呈液相也不呈固相。表 1.1 中提供了甲醛的几个特征数据。VDI 条例 2306 规定，短时间暴露接触时所允许的甲醛极限浓度值不超过 0.06ppm，而持续暴露接触时则不超过 0.02ppm。而在 VDI 条例 2310 中，对甲醛极限浓度值未作明确规定。

表 1.1 甲醛的某些性质

“纯” 甲醛		
化学分子式	H · CHO	
同义词	蚁醛	Ameisensäurealdehyd
	甲醛	Methanal
	甲基醛	Methylaldehyd
	甲醛水	Formol
	福尔马林	Formaldehyd
分子量	30.03	
熔 点	-118°C	
沸 点	-19°C	
人滞留空间最大甲醛浓度值 (Maximale Immissionswerte)		
MAK值	1ppm (1.248mg/m³)	
MIK 值	0.02ppm 持续暴露接触	
	(VDI条例2306)	
	0.06ppm 短时间暴露接触	
	(VDI条例2306)	
工业甲醛溶液		
甲醛含量	37—40 %	
甲醇含量	6—15 %	
比 重	1.09—1.15g/cm³	
比 热	2.5—3.3kJ/kg	

1.2 大气中的甲醛

大气中的甲醛浓度一般都在0.1ppm以下，在一定的条件也可能达到甚至超过0.1ppm。

根据美国的研究资料，室外大气中的甲醛主要来自汽车排放的废气。1961年在洛杉矶分别测得大气中的甲醛浓度为0.005—0.16ppm 平均值为0.04ppm（参看Weber-Tschopp, Fischer和Grandjean, 1977）。1968年在同一地区的另一测定中证实了1961年所测数据的可信性，同时还发现在一天的过程中大气中甲醛浓度有着明显的变化。丹麦所作的测定表明大气中甲醛的基础浓度低于0.08ppm。瑞典和挪威在这方面发表的数据较小，其值大致在0.05和0.16ppm之间（参见9.1）。

大气中的甲醛可能是由甲醇在对流层中氧化生成的，也就是说，是在没有人为干预的情况下出现的。按照Warneck及其同事们（1978）提供的数据，以这种方式生成的甲醛，其值在0.12—0.19ppb（相当于万亿分之0.12—0.19）。

1.3 水中的甲醛

甲醛易溶于水，并在水中水合和聚合。甲醛水溶液是一个化

表1.2 工业甲醛溶液中的化合物（Meyer, 1979）

名 称	分 子 式
甲 醛	CH_2O
二甲二醇	$\text{CH}_2(\text{OH})_2$
聚氧亚二甲醇	$\text{H}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH} \quad (2 < n < 100)$
甲醛甲基半缩醛	$\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
聚氧亚甲基甲基半缩醛	$\text{H}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{OCH}_3$
三氧杂环己烷	$(2 < n < 80) (\text{CH}_2\text{O})_n$

学平衡系统，其中除单体甲醛外，还含有亚甲二醇、聚氧亚甲二醇以及其它甲醛聚合物。表1.2中提供了有关用甲醇稳定了的甲醛水溶液中生成的化合物。表1.3中列出了在25℃和110℃时甲醛水溶液中亚甲二醇的含量。从表1.3中可以清楚地看出，甲醛浓度提高时溶液中亚甲二醇含量下降，浓甲醛溶液呈现出生成甲醛多聚物的强烈趋势。

表1.3 甲醛水溶液的蒸气压 (Hall和Piret于
1949年给出的数据，摘自 Meyer 1979)

甲醛总量 %	25°C				110°C			
	$\text{CH}_2(\text{OH})_2$ %	P_F	P_{H_2O}	$P_{\text{总}}$	$\text{CH}_2(\text{OH})_2$	P_F	P_{H_2O}	$P_{\text{总}}$
0			24	24			1075	1075
5	82	0.4	23.6	24	(99)			
10	66	0.7	23.3	24	95	77	928	1006
20	46	0.9	23.1	24	80	138	866	1004
30	36	1	23	24	69	183	819	1002
40					56	209	791	1000
50					43	240	730	970
60						250	680	930
70						255	585	840
80						260	435	695

亚甲二醇占甲醛总量的重量%

在图1.1中亚甲二醇的含量作为甲醛总浓度的函数被给出。聚合反应导致一系列重要的产物生成，比如三氧杂环己烷和多聚甲醛。多聚甲醛包含聚合度大约从6—100的分子。聚甲醛的聚合度高于100，是由甲醛在水溶液中经阴离子聚合而生成的。因为讨论甲醛聚合问题已经超出了本书的范围，这里只顺便指出Walker (1964) 的专著，该书专门介绍甲醛的物理和化学性质

以及甲醛的化学反应。

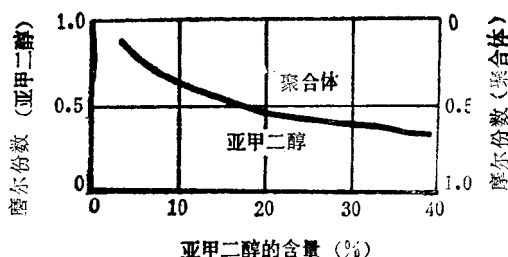


图 1.1 20°C 时水溶液中亚甲二醇和聚合物的摩尔分数 (Meyer, 1979)

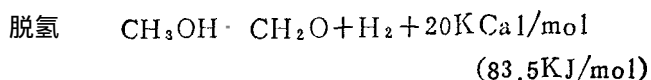
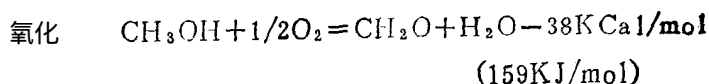
在商业上甲醇被用来稳定工业甲醛浓液，以阻止甲醛的聚合（参看表1.1）。除了甲醇以外，尚有其它一些有效的稳定剂。工业甲醛溶液中大都含有 37—40% 的甲醛。用专门的方法（譬如废气回导法）可以生产出浓度高得多的甲醛溶液。根据生产方式的不同，工业甲醛溶液中含有含量不等，然而少量的甲酸。

1.4 甲醛的生产

这里仅讨论甲醛生产过程中的基本化学知识，在本书中不打算详细介绍甲醛的生产方法。对此有兴趣的读者请参阅有关专著（如 Ullmann 编写的化学手册，第 7 版）。目前，工业上通常采用三种方法生产甲醛。

1. 甲醇在金属接触剂（Pt、Cu、Ag）的作用下在空气气流中部分地氧化和脱氢；
2. 甲醇在过量空气中以金属氧化物作为接触剂进行氧化；
3. 碳氢化合物的接触氧化。

甲醛生产中所需要的甲醇主要以天然气为原料而制得。按第一种方法将甲醇和空气的混合物在接触剂（主要为 Ag，也可用 Cu 和 Pt）作用下进行氧化，反应约在 600 条件下按下式进行：

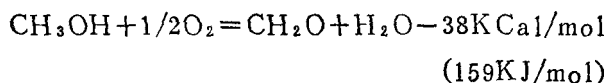
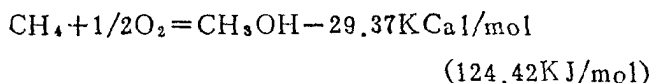


甲醛的得率大大超过 90%。反应完成后通常用水吸收甲醛。

在另一种方法中，将甲醇与过量空气在 250—400℃ 条件下进行氧化。这时以多种金属氧化物的混合物为接触剂。工业生产的甲醛得率为 90—95%，所用接触剂主要为氧化钼，当然一系列其它金属氧化物也适用。

特别需要提到的是在美国也用氧化碳氢化合物的方法生产甲醛。然而，这种方法未能在工业上广泛采用。困难在于，甲烷在 600℃ 时才与氧有明显的反应，而此时所生成的 CH_2O 在 600℃ 高温也已经分解成 $\text{CO} + \text{H}_2$ 或者被继续氧化。此外，这种方法生产甲醛的得率很低，而且从稀释的反应气体中分离 CH_2O 也是相当复杂的，以至于生产过程难以控制。

甲烷的氧化按下式进行：



在美国约有占总量 8% 的甲醛是按氧化碳氢化合物方式生产的 (Meyer, 1979)。

1.5 甲醛的一些重要反应

甲醛是一种反应性很强的化合物，它可以进行一系列工业上的重要反应。甲醛的热稳定性比较好，在 400℃ 时才分解为一氧化碳和氢。甲醛与水生成亚甲二醇，这是聚合的基础。甲醛的聚

合能力主要取决于甲醛的温度和浓度。

甲醛在碱性介质中歧化（坎尼查罗反应）生成甲酸盐和甲醇。甲醇与甲醛生成半缩醛和缩醛。因此，甲醛溶液中通常含有甲醇作为稳定剂。此外，甲醛在碱性介质中借助热的作用还能生成碳水化合物。甲醛与氨反应生成六次甲基四胺，也叫做乌洛托平，用途很广。在刨花板生产中，如果用脲醛树脂胶作为胶粘剂，则可以以六次甲基四胺作为缓冲剂。用酸固化酚醛树脂时六次甲基四胺被用作固化促进剂。脲醛树脂固化时，甲醛与铵盐也按下式反应生成六次甲基四胺：



甲醛在碱性介质中与酚缩合生成酚醛树脂（Resolene），这种树脂广泛用作刨花板和其他木质材料的胶合剂。酚和醛以一定的比例在酸性介质中反应主要生成线型酚醛树脂（Novolack），这种树脂在工业上用途广泛。此外邻苯二酚甲醛树脂在工业上也占有十分重要的地位。

甲醛与一系列其它羟基化合物如聚乙烯醇、淀粉和纤维素也可以发生反应。甲醛与纤维素的反应可以用来提高含纤维素或木质纤维素的材料的抗潮性和型稳定性。图 1.2 示意地给出了甲醛与纤维素的反应。

甲醛与伯胺和仲胺也能发生反应。用醛与三聚氰胺（2，

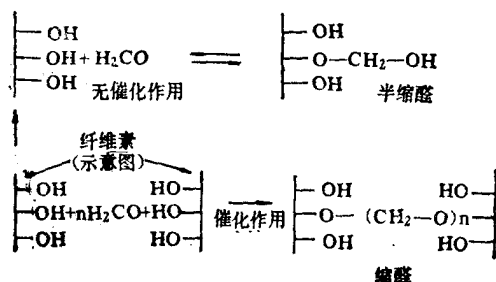


图 1.2 甲醛与纤维素可能发生的反应

4. 6 三氨基 1, 3, 5 三氮杂苯) 的反应在工业上很重要, 生成的三聚氰胺甲醛树脂在木材工业中广泛用作纸张浸渍树脂。

工业上特别重要的是甲醛与尿素生成脲醛树脂的反应, 由于其具有独特的重要性, 故本书专门列出章节讨论该反应。

1.6 氨基塑料树脂 (重点为脲醛树脂) 的化学反应

所谓氨基塑料通常指带有 NH 基的化合物的缩合产品, 有一个亲核组分能与醛或酮的羰基碳原子在 Mannich 反应中结合, 硬化时生成不溶、不熔的空间网状大分子合成树脂。作为适宜的氮化合物被优先选用的是尿素或三聚氰胺, 双氰胺也被少量采用。羰基组分大都用甲醛。在本书中, 鉴于脲醛树脂占据特别重要的地位, 因而被优先进行讨论, 其它氨基树脂在性状上基本上接近脲醛树脂。这些树脂由于价格低廉而在工业上处于牢固的地位。此外氨基树脂固化速度快, 颜色浅, 况且对各种各样的木材都适用。据统计, 世界上有占总量 90% 以上的刨花板都是用脲醛树脂作为胶粘剂生产的。

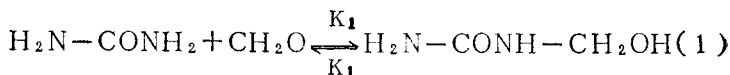
脲醛树脂生产和刨花板热压胶合过程中胶粘剂化学反应的知识是了解甲醛散发的基本前提。因此, 在这里有必要简单地讨论一下刨花板热压胶合时所发生反应的化学过程。同时还要为大家提供这方面的大量文献资料 (Petersen, 1964, 1967, 1968 (a + b); Baumann, 1967; Meyer, 1969)。

脲醛树脂是通过尿素和甲醛在水溶液中反应生成的。这两种组份在弱碱性至中性介质中主要生成一羟甲基脲和二羟甲基脲。羟甲基化合物在酸性 pH 值范围内继续反应生成缩聚产物。在达到所要求的缩聚度时通过中和 (缓冲) 和冷却使反应中止。缩聚程度可通过测定水溶性和粘度来了解。预缩合物通常在减压条件下浓缩到 60—70% 的浓度, 并以这种形式出售。为了便于运输, 也可

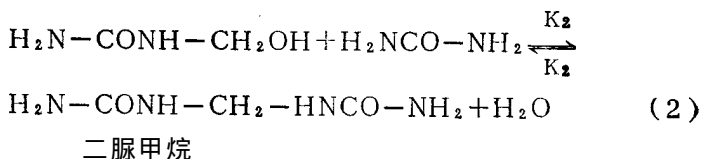
以将脲醛树脂喷雾干燥制成粉状产品。脲醛树脂的生产可以间歇、也可以半连续（在阶式反应器中）或连续（在管道式反应器中）进行。

图1.3中列出了生产脲醛树脂时发生的主要反应。缩合的第一阶段要经过几个步骤，这属于二级平衡反应。平衡反应是一种可逆反应，就是说反应可以向两个方向进行。换句话说就是所有参加反应的组分在达到平衡状态以后，根据反应条件的不同而以一定数量存在。从这里也可以说明为什么商业上通常出售的脲醛树脂中还含有游离醛。脲醛树脂中游离醛和结合醛的总量随着摩尔比的不同而变化。

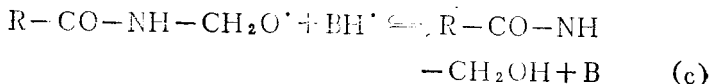
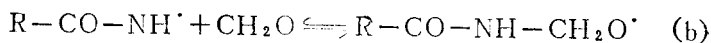
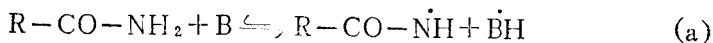
甲醛与尿素之间的反应过程



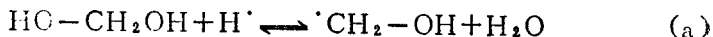
尿 素 + 甲醛 - 羟甲脲



在碱性条件下尿素对甲醛的加成



在酸性条件下甲醛对尿素的加成



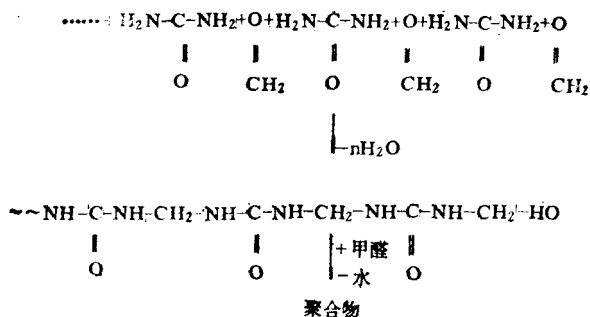
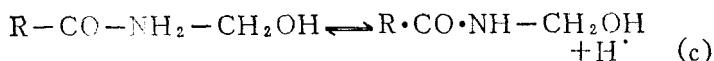
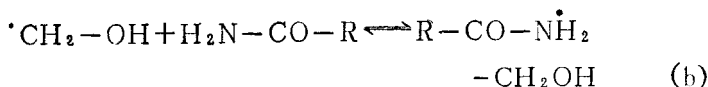


图1.3 尿素和甲醛缩合的主要反应

尿素与甲醛之间反应的进程或者平衡受一系列因素的影响，其中包括不同缩合阶段的pH值，尿素和甲醛的摩尔比，缩合时各组分的浓度，缩合温度和缩合时间。从各种影响因素的交互作用可明显地看到这一相对“简单”的系统的复杂性。对此请参阅Petersen (1971 a+b) 和Kumlin 和 Simonsen (1978 a+b) 的文献。

从动力学的观点看，尿素和甲醛的反应是一个二级反应，其速度是两个反应参加物浓度的函数。生产脲醛树脂时，反应速度与反应混合物中甲醛的浓度成正比，甲醛浓度越高，生产时反应速度越快，胶合时固化速度也越高。有鉴于此，在平衡状态下此时树脂中游离醛含量则上升。甲醛和尿素间的反应只进行到生成带分枝的链状的，在水中仍能溶解的中间产物这一步。由尿素和甲醛生成树脂的过程可以用下式表示：

图1.4是一个用间歇法生产脲醛树脂的反应釜。

如前所述，生产脲醛树脂通常按下面的方法操作：在中性至弱碱性介质中将尿素—甲醛混合物在 $80-90^{\circ}\text{C}$ 条件下预缩合，然后逐步降低 pH 值，在 pH 值 $4-5.5$ 范围内，于温度 $80-90^{\circ}\text{C}$ 之间继续进行缩聚直至所要求的聚合度。以这种方式生产的脲醛树脂一般含游离醛 $0.4-3\%$ 。

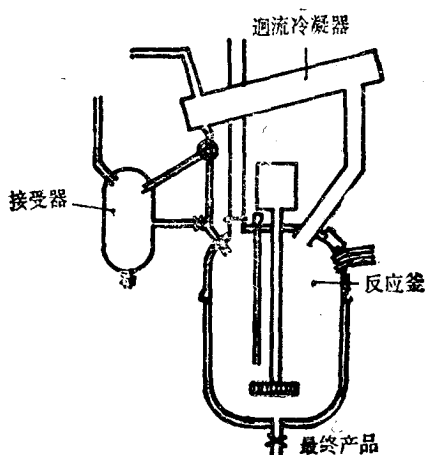


图 1.4 脲醛树脂生产反应釜示意图
(Meyer 1979)

树脂中游离醛的含量与树脂反应的基本趋势有关，尿素：甲醛摩尔比高或者游离醛含量高的脲醛树脂在木材工业中特别应用于单板的胶合。

尿素与甲醛缩合反应的进程可以向不同的方向变化，借此可以生产出具有一定性能要求的各种牌号脲醛树脂。有关这方面的专利文献已经数不胜数。

例如 按照 DOS 2207921 尿素与过量甲醛（摩尔比 $1:3$ ）在 pH 3 以下预缩合 然后将 pH 值逐渐升高，再加入尿素在 pH 8 左右继续进行缩合。按照 DOS 2207921 在酸性范围内生成脲酮基化合物，可以用拉曼光谱鉴定出来。用这种方法生产的树脂在相同摩尔比的情况下，游离甲醛含量比用通常方法生产的树脂要低得多（参见图 1.5 中的曲线 1 和曲线 2）。以这种树脂作为胶粘剂制成的刨花板其散发出来的甲醛也比用普通脲醛树脂胶制成的刨花板要少一些（参见图 1.6 中的曲线 1 和曲线 2）。

在一个更加新的专利（DOS 2243857）中还设想，尿素与

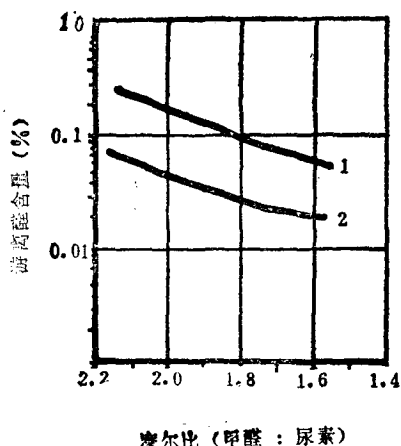


图 1.5 缩合方式对相同摩尔比的脲醛树脂胶中游离醛含量的影响 (曲线 1 按通常方法缩合, 曲线 2 按 DOS2207921 缩合)

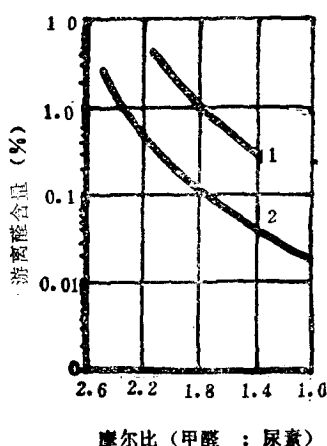


图 1.6 脲醛树脂缩合方式对用该树脂生产的刨花板甲醛散发量的影响 (曲线 1 按通常方法缩合, 曲线 2 按 DOS2207921 缩合)

甲醛在 pH 3 或更低的酸碱度条件下缩合除生成脲酮基外还产生环状脲化化合物 (二亚甲基二脲撑物)。在该专利中还谈到, 尿素与甲醛生成环状化合物的反应速率与 pH 值有很密切的关系。

在另外的一些专利文献中, 介绍了生产游离甲醛含量低、胶合性能良好的脲醛树脂的方法 (见 DOS 2347401)。

由于用途不相一致, 常常要求使脲醛树脂具有与使用条件最符合的性质, 这些性质包括粘度、冷胶粘性、摩尔比、反应性、pH 值、缓冲能力、贮存性和对蜡乳液的可混性能等。可以肯定, 上述这些性质相互之间是有影响的, 以至于在大多数情况下只能期望得到相对满意的结果。图 1.7 表明脲醛树脂不同的缓冲情况对加酸时 pH 值变化的影响。

缓冲到 pH 7.5 时脲醛树脂的贮存性好 (见图 1.7 上面的曲

线)，但是这种条件下的脲醛树脂只能靠加入较多的酸性促进剂来使之固化。相反，缓冲到pH3.5的脲醛树脂贮存性差（见图1.7下面的曲线），不过这种条件下的脲醛树脂只需通过少量的酸就可以固化，往往借助于木材中自身的潜在酸度就已经足够了。缓冲到pH5.5的脲醛树脂（图1.7中间的曲线），既没有较长的贮存性，也没有较快的固化速度，它的pH值对要求长贮存性来说太低，而对要求不加固化剂就可固化而言又嫌太高（Lambuth 1967）。

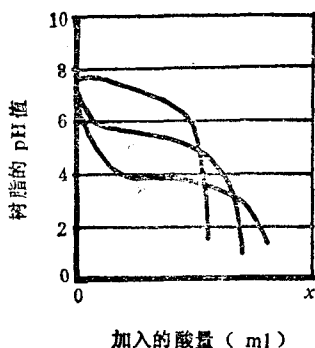


图 1.7 脲醛树脂不同的缓冲情况对加酸时 pH 值变化的影响 (Lambuth 1967)

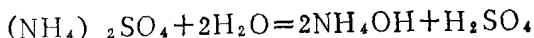
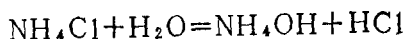
下面将要介绍，在生产刨花板和其他木质人造板时，通过添加诸如氯化铵、硫酸铵、过（二）硫酸铵等固化剂可以使得脲醛树脂的缩合反应继续进行，这时候生成孔眼密集的网状结构，如下面给出的结构模型所示，这种情况时我们可以称其为网状化了或固化了的树脂。

1.7 以脲醛树脂为胶粘剂的刨花板生产

在生产木质刨花板时，除了在刨花中添加胶粘剂（如脲醛树脂胶或酚醛树脂胶）以外，往往还需加入少量（0.5—1.5%）的防水剂。除此之外，还可以在树脂中加入伸展剂、防腐剂和防火剂。根据 DIN 16921 的定义，伸展剂是不挥发的有胶粘性的组分，主要用来降低基本物料（胶粘剂）的消耗（Plath, 1970）。

在大多数木材中部分以游离状态存在、部分在热作用下离析

酸或硫酸，以加速脲醛树脂的固化进程。



接触剂可以加速固化反应，而本身对平衡不起任何作用。此外，氯化铵和硫酸盐还能够与游离的或从脲醛树脂中释放出来的甲醛反应而生成相应的酸：

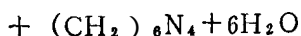


图1.8表示温度对加入固化剂时脲醛树脂pH值变化速度的影响 (Rayner, 1968)。温度越高，缩合反应或网状化反应越快。按照上述的反应式，脲醛树脂中存在的甲醛通常加速固化反应。脲醛树脂的反应性由甲醛含量（尿素：甲醛摩尔比）等条件

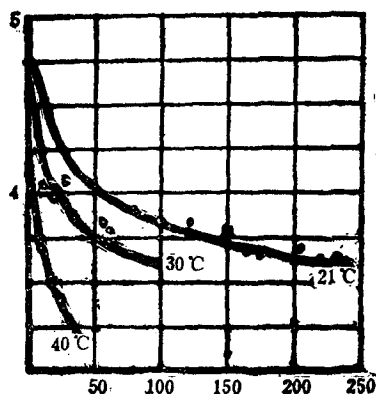
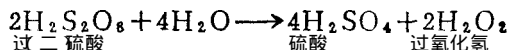
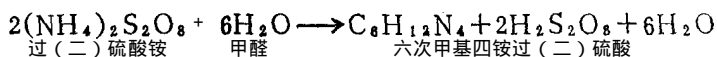


图1.8 脲醛树脂胶凝胶时间、pH值和温度之间的关系 (Rayner, 1968)

所决定。甲醛含量低或反应性低的脲醛树脂可以使用性能比氯化铵或硫酸铵更强的固化剂。在好几个工厂中使用醛含量特别低的脲醛树脂时试验了用过（二）硫酸铵作固化剂。在热作用下过（二）硫酸铵可以在水溶液中分解为硫酸铵和氧化氢。



一般说来，凝胶时间被视为固化速度的量度。图1.9给出了不同的脲醛树脂在用氯化铵和过（二）硫酸铵为固化剂时的凝胶时间。从图1.9中可以看出，树脂中的甲醛含量越低，用氯化铵

和用过（二）硫酸铵作固化剂时二者凝胶时间的差别就越大 (Marutzky 和 Roffael, 1979) 。

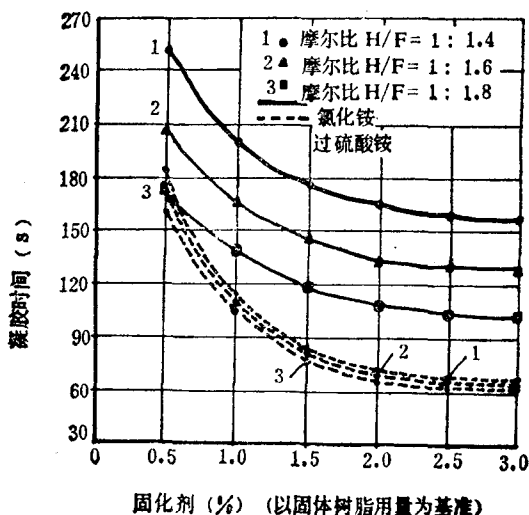


图 1.9 不同摩尔比的脲醛树脂在 80°C 的凝胶时间和固化剂类型（氯化铵和过（二）硫酸铵）的关系 (Marutzky, Roffael, Schwarz 和 Beyer, 1979)

摩尔比：● 1:1.4, ▲ 1:1.6, ■ 1:1.8

— 氯化铵为固化剂；
 - - - 过（二）硫酸铵为固化剂

若树脂 pH 值过低（比如固化剂用量太大）则有可能在固化后导致脲醛树脂的降解，特别对于甲醛含量低的脲醛树脂来说，由于其纲化密度低而对水解性降解更为敏感。

据 Chow 和 Steiner (1975) 报导，加入氯化铵作为固化剂影响到固化时发生的热反应进程。脲醛树脂固化时氯化铵引起放热反应（在 90 时），不加氯化铵时则不发生这种反应（参见图

1.10)。

除了铵盐以外，在文献中也常提到用氯化镁和氯化铝等金属盐作为脲醛树脂的固化剂（例如：Ginzel, 1973）。Ginzel (1973) 在他的试验范围内发现，固化剂的化学组成对被固化的脲醛树脂在 60℃ 水中的溶解度有着明显的影响。

因为脲醛树脂的 pH 值变化以及与此直接相关的树脂在热压条件下的反应或固化速度必须根据工艺要求加以调节，因此工业上除了氯化铵以外，多数情况下还加入尿素和氨，借此阻止出现

生产者不希望发生的过快网状化（固化）。氨和尿素有与甲醛进行反应的能力。拌胶前，在脲醛树脂中加入尿素或氨可以使用该树脂制成的刨花板甲醛散发量有所减少（Wittmann, 1962）。

Chow 和 Steiner (1975) 确认，添加到脲醛树脂中的尿素与树脂发生反应而放出热量（见图 1.11）。此外，添加尿素后明显地影响树脂在 25℃ 贮存时的粘度变化（见图 1.12）。Petersen, Reuther, Eisele 和 Wittmann (1974) 通过用添加尿素来降低刨花板甲醛散发量的试验后发现，在刨花拌胶前在脲醛树脂中加入尿素（二次尿素）对降低刨花板甲醛散发量的效果要比在树脂缩合时加入尿素（以便相应降低甲醛含量或甲醛尿素摩尔比）的

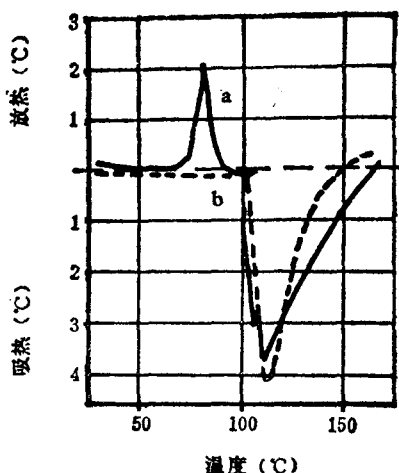


图 1.10 脲醛树脂热分析图，摩尔比 尿素：甲醛 为 1：1.3，
a. 加 5% 的氯化铵；b. 不加氯化铵 (Chow 和 Steiner, 1975)