

树脂 与塑料

《化工百科全书》专业卷

【上】氨基树脂与塑料——聚烯烃

化学工业出版社

树脂与塑料

《化工百科全书》专业卷

(上)

氨基树脂与塑料——聚烯烃

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

树脂与塑料. 《化工百科全书》专业卷 (上、下册) /
《化工百科全书》编辑委员会, 化学工业出版社《化工百
科全书》编辑部编. 北京: 化学工业出版社, 2002. 6
ISBN 7-5025-3446-6

I. 树… II. ①化…②化… III. ①化学工业-百科全
书②树脂-基本知识③塑料工业-基本知识 IV. TQ-61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 002227 号

树脂与塑料

《化工百科全书》专业卷

(上、下册)

《化工百科全书》编辑委员会

化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编

责任编辑: 路金辉 王秀鸾

责任校对: 陶燕华

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 113 $\frac{1}{2}$ 字数 4045 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3446-6/TQ·1428

定 价: 248.00 元 (上、下册)



版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编 辑 委 员 会

主 任 陈冠荣

副主任 陈镡远 时 钧 朱亚杰

委 员 (以姓氏汉语拼音为序)

陈冠荣 原化学工业部，中国科学院院士

陈镡远 原化学工业部，中国科学院院士

陈敏恒 华东理工大学，中国科学院院士

成思危 全国人民代表大会常务委员会，中国民主建国会中央委员会

戴行义 中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文 国家药品监督管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪 上海市原化工局

林文新 原化学工业部北京化工研究院

马福康 中国有色金属总公司

闵恩泽 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士

申葆诚 中国科学院生态环境研究中心

时 钧 南京化工大学，中国科学院院士

孙亦樑 北京大学

汪家鼎 清华大学，中国科学院院士

王 夔 原北京医科大学，中国科学院院士

王梦蛟 原化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王 震 原化学工业部沈阳化工研究院

魏文德 原化学工业部北京化工研究院

许志宏 中国科学院化工冶金研究所

印德林 中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮 天津大学，中国科学院院士

俞福良 原中国轻工总会

袁晴棠 中国石油化工集团公司，中国工程院院士
 袁 一 大连理工大学
 张建侯 天津大学
 张建秋 中国石油化工集团公司北京燕山石油化工公司研究院
 张孝文 国家教育部 清华大学
 周春晖 浙江大学
 朱康福 中国石油化工集团公司石油化工规划院
 朱亚杰 石油大学（北京），中国科学院院士
 朱曾惠 原化学工业部中国化工信息中心

特 约 编 审

（以姓氏汉语拼音为序）

白庚辛 原化学工业部北京化工研究院
 蔡建新 原化学工业部中国化工信息中心
 陈士元 中国石油化工集团公司发展部
 陈五平 大连理工大学
 戴元法 原化学工业部上海化工研究院
 傅积赉 原化学工业部中国化工信息中心
 高 榕 原化学工业部沈阳化工研究院
 郭寿源 上海市原化工局
 贺英侃 原化学工业部北京化工研究院
 居滋善 原化学工业部化工司
 李仁利 原北京医科大学
 李宗成 原化学工业部沈阳化工研究院
 李祖彭 北京合成纤维厂
 林兆安 原山西省化工研究所
 吕百龄 原化学工业部北京橡胶工业研究设计院
 吕允文 清华大学
 苏健民 清华大学

汪有明 北京有色金属研究总院
吴东棣 华东理工大学
夏求真 原化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基 原化学工业部北京化工研究院
熊尚彬 原化学工业部天津化工研究院
徐昌运 原化学工业部晨光化工研究院
许文思 国家药品监督管理局上海医药工业研究院，中国工程院
院士
尹宗伦 中国食品发酵工业研究所
应圣康 华东理工大学
俞俊棠 华东理工大学
张椿年 国家药品监督管理局上海医药工业研究院
朱启亨 原化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院

前 言

《化工百科全书》(以下简称《全书》)是一部按条目标题汉语拼音顺序排列的大型专业百科全书。《全书》正文共分19卷出版,另出版索引1卷,全套书4845万字。《全书》于1998年底出齐后,因其完整系统的知识性、开卷有益的实用性、十分广泛的专业覆盖面以及科学便查的检索性而深受广大读者青睐。《全书》于1998~1999年先后获得国家石油和化学工业局优秀图书一等奖、化工科技进步奖一等奖、全国优秀科技图书奖暨科技进步奖(科技著作)一等奖和第四届国家图书奖的最高奖——荣誉奖。

在《全书》陆续出版问世的过程中,经常有不同专业的读者纷纷建议或要求在《全书》出齐后根据需要出版按专业分卷的《全书》。为了满足广大读者的要求,在调查研究的基础上,我们决定陆续出版若干《全书》专业卷。

《全书》专业卷相关专业内容更加集中,针对性更强,十分便于有关部门专业的读者寻检查阅;《全书》专业卷部头更小,可让读者以很小的投入购得十分丰富的专业知识、技术和信息;《全书》专业卷内容更新,我们组织作者对条目的某些内容进行了更新和补充。

由于《全书》的框架和条目是从化工这一大专业综合考虑出发的,现在要在原《全书》框架和条目基础上拆分成若干“小”专业,虽然我们组织人力做了不少填平补齐的工作,但毕竟要受到原《全书》框架和条目的限制,若从每个“小”专业来看,仍程度不同地存在着若干不理想之处。尽管如此,我们仍满怀信心地从多方面努力,尽量多为读者“整合”出几套《全书》专业卷来。

由于时间仓促,加之诸多客观条件限制,书中不理想和欠妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

化学工业出版社
《化工百科全书》编辑部
2002年10月

目 录

氨基树脂与塑料	1	聚醋酸乙烯	427
苯乙烯系塑料	15	聚电解质	437
丙烯腈聚合物 见苯乙烯系塑料	62	聚对苯二甲酸丁二酯 见聚酯 1. 饱和	
丙烯酸系聚合物	63	聚酯	447
丙烯酰胺聚合物	81	聚对苯二甲酸乙二酯 见聚酯 1. 饱和	
不饱和聚酯 见聚酯 2. 不饱和聚酯	96	聚酯	447
层压和增强塑料	97	聚砜树脂 见含硫聚合物	447
虫胶 见紫胶	108	聚硅氧烷	449
醇酸树脂	109	聚合机理和方法	495
导电聚合物	123	聚合物	517
二甲苯聚合物	153	聚合物测试	547
防老剂 见光稳定剂; 聚合用助剂; 抗氧化		聚合物分离膜	563
剂和抗臭氧剂; 热稳定剂	161	聚合物共混物	581
酚醛树脂	163	聚合用助剂	605
氟聚合物 见聚四氟乙烯和其他含氟聚		聚环氧丙烷 见聚醚	613
合物	177	聚甲醛树脂	615
氟塑料 见聚四氟乙烯和其他含氟聚		聚降冰片烯 见聚双环庚烯及相关聚	
合物	177	合物	626
感光性高分子	179	聚氯乙烯	627
工程塑料	217	聚醚	655
光稳定剂	235	聚双环庚烯及相关聚合物	709
共混 见聚合物掺混	253	聚四氟乙烯和其他含氟聚合物	723
古马隆-茛树脂 见烃类树脂	253	聚碳酸酯	791
硅树脂 见聚硅氧烷	253	聚烯烃	817
硅油 见聚硅氧烷	253	聚酰胺	899
含硫聚合物	255	聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物	945
琥珀 见天然树脂	302	聚乙烯 见聚烯烃	985
环氧聚合物 见聚醚	302	聚乙烯醇	987
环氧树脂	303	聚乙烯醇缩醛	999
甲基丙烯酸系聚合物	329	聚酯 1. 饱和聚酯	1015
交联剂和固化剂	351	聚酯 2. 不饱和聚酯	1025
金属有机聚合物	381	抗静电剂	1037
聚氨酯	405	抗氧化剂和抗臭氧剂	1061
聚苯硫醚 见含硫聚合物	426	离子交换和离子交换树脂	1089
聚苯醚 见聚醚	426	离子交联聚合物	1105
聚苯乙烯 见苯乙烯系塑料	426	耐热聚合物	1133
聚丙烯 见聚烯烃	426	脲醛树脂 见氨基树脂与塑料	1172
聚丙烯腈 见苯乙烯系塑料	426	泡沫和发泡剂	1173

泡沫塑料	1193	烯丙基单体和聚合物	1461
偏(二)氯乙烯及其聚合物	1219	纤维素	1469
热稳定剂	1243	纤维素醋酸酯	1485
生物降解聚合物 见塑料(可环境 降解)	1265	纤维素衍生物	1497
石油树脂 见烃类树脂	1265	牙科材料	1525
水溶性树脂	1267	液晶高分子	1561
苏合香脂 见天然树脂	1288	乙烯基聚合物	1583
塑料薄膜和片材	1289	引发剂 见聚合用助剂	1600
塑料(可环境降解)	1315	有机玻璃 见甲基丙烯酸酯聚合物	1600
塑料测试	1337	愈创树脂 见天然树脂	1600
塑料回收	1363	增塑剂	1601
塑料加工	1371	增塑溶胶 见乙烯基聚合物	1663
塑料建筑用品	1399	终止剂 见聚合用助剂	1663
天然树脂	1413	紫胶	1665
调节剂 见聚合用助剂	1421	自增强复合材料 见液晶高分子	1672
萘烯树脂 见烃类树脂	1421	阻聚剂 见聚合用助剂	1672
烃类树脂	1423	阻燃剂	1673
脱模剂和润滑剂	1435	阻透聚合物	1747
无机聚合物	1445	索引	1778

anjishuzhi yu suliao

氨基树脂与塑料 Amino Resins and Plastics

刘仁孝 上海天山塑料厂

1.	物理性质	2	4.4.	氰胺和双氰胺甲醛树脂	9
2.	化学性质	2	4.5.	磺酰胺甲醛树脂	9
3.	树脂的制造方法	2	4.6.	苯胺甲醛树脂	9
3.1.	原料	2	5.	应用	9
3.2.	反应原理	3	5.1.	木材加工业用的树脂胶	10
3.3.	生产过程	4	5.2.	模塑料	10
3.3.1.	间歇式生产过程	4	5.3.	浸渍树脂	10
3.3.2.	连续式生产过程	6	5.4.	表面涂层的原料	10
4.	树脂类别及其性能	7	5.5.	纸张处理剂	10
4.1.	脲醛树脂	7	5.6.	织物处理剂	11
4.1.1.	单一的脲甲醛树脂	7	5.7.	皮革处理剂	11
4.1.2.	混合缩聚物	7	6.	模塑料的制造和加工	11
4.1.3.	尿素和其他醛类的缩聚物	7	6.1.	原料	11
4.1.4.	尿素衍生物生成的树脂	7	6.2.	制造方法	12
4.1.5.	改性脲醛树脂	8	6.3.	加工方法	12
4.2.	三聚氰胺甲醛树脂	8	7.	环境保护	13
4.2.1.	未改性的三聚氰胺甲醛树脂	8	8.	分析测试	13
4.2.2.	改性三聚氰胺甲醛树脂	8	9.	贮存和运输	13
4.3.	氨基甲酸酯甲醛树脂	9	参考文献	14	

羰基化合物与氨基、亚氨基、酰胺基化合物进行缩聚反应释出水而生成的物质总称为氨基树脂。该生成物在交联固化之前的主要组成是羟甲基的低聚物，也称之为预聚体。

生产氨基树脂所用的原料通常是以价格低廉、货源充足的甲醛[50-00-0]、尿素[57-13-6]及三聚氰胺[108-78-1]为主，这些原料均可由现代化工厂大规模生产。氨基树脂在工业生产方面已得到多方面的应用。

氨基树脂的发展历史由其两种主要原料（尿素和甲醛）合成的脲甲醛树脂（又称脲醛树脂）[9011-05-6]开始。虽然尿素早在1824年已由F. Wöhler合成，而甲醛早在1859年已由A. 布特列洛夫（Бутлеров）合成，但在1880年前尚未见有对氨基树脂的研究报道。直至1884

年和1887年才由B. Tollens和C. Goldschmidt分别报道了由尿素和甲醛反应所得的产品，而至1908年才对氨基树脂的基础化学有所阐述^[1]。

1921年F. Pollack和K. Ripper合成了一种清澈透明的材料，名之为“Pollopas”，该物质虽未能取得实用价值，却导致了一系列的研究试验从而推动了氨基树脂的发展。第一个商品化的氨基树脂是在1924年由英国氰胺公司（Cyanamid of Great Britain Ltd.）的E. C. Rossiter制成的，他们在1925年推出的模塑料直至今天尚在应用。

三聚氰胺甲醛树脂[9003-08-1]于1935年在德国由Henkel提出^[2]，其性能近似但优于脲甲醛树脂，例如，这类树脂在交联固化后有很好的化学稳定性。

以三聚氰胺甲醛和脲甲醛两种树脂共混生成的氨基树脂系列产品可以有多种用途,它的成本较低,性能较好,因而得到普遍的采用。

中国的氨基树脂是从1957年开始进入工业化生产的,最早进入商品市场的是氨基模塑物,由上海天山塑料厂率先投产。其他方面的氨基树脂大都由应用单位自行生产^[3]。

氨基树脂的主要用途是作为胶粘剂,用于胶合板、木屑板、刨花板等的生产。另外也用于生产层压板、镶花地板、组合家具等。氨基树脂还可用作纸张增强剂、模塑料的主要原料、皮革处理剂、土壤调节剂以及表面涂层等。

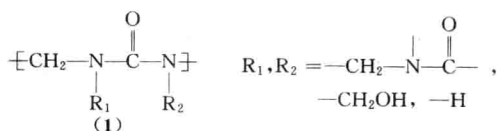
1. 物理性质

商品化的氨基树脂通常是浓液体或固体粉末。液体树脂一般以水为溶剂,但用作表面涂层的树脂则以乙醇为溶剂。树脂液有一系列规格,可从无色透明直到乳状或粘胶状。其粘度一般高于水,在20℃时,为20~70000mPa·s,通常为200~2000mPa·s。氨基树脂根据其游离甲醛的含量,或多或少地带有刺激性气味,但也可达到无气味。树脂液的固含量为55%~80%时,其密度为1.23~1.31g/cm³。说明树脂液主要特性的一个指标是不产生固体沉淀的水加入量。在较低温度存放时,例如在约20℃以下,会产生浑浊现象。并且在多种情况下还可观察到溶液粘度会有较大的增长,有些树脂溶液呈现一种假塑性(触变)现象。所谓触变就是当剪切力增加时,粘度变小的行为。

粉状氨基树脂呈白色粉末状,通常以喷雾干燥法制得。其粉末颗粒一般为15~70μm,最大不超过200μm。这类树脂产品的表观密度为0.5~0.8kg/L。粉状树脂能溶于水生成乳状液体。加入细粉状物质可使溶液在一定程度上带有这种添加剂的色泽。氨基树脂液与纤维素填料混合并经干燥、粉碎可制成模塑粉,经造粒可进而制成模塑料,它是一种可热压模塑成型的热固性塑料。

2. 化学性质

氨基树脂是多种化合物的混合物,即使单由氨基和羰基两种化合物反应时也是如此。例如,在脲甲醛树脂中其主要组成是几种羟甲基化合物以及带有不同取代基的低聚物的混合物,这种低聚物的基本单元是在氮原子上带有不同取代基的亚甲基脲(1)。



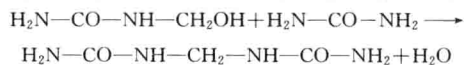
因此,它有一些特殊的化学反应而与纯化合物的情况不同。但是,对绝大多数氨基树脂来说,有些化学性质是共同的。

现将有关的一些重要的化学反应列举如下。

(1) 甲醛可从一些羟甲基化合物中慢慢地分解出来,然后又与其他的氨基进行加成反应,反应式如下:

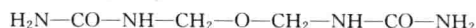


(2) 在不加热的情况下,羟甲基化合物会慢慢地进行缩合,或与尿素反应生成亚甲基二缩脲或亚甲基缩脲:

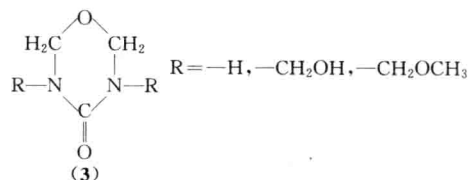


这些反应说明了为什么氨基树脂在贮存过程中粘度会慢慢增加。

(3) 有文献曾假定会形成二亚甲基脲(2),但在氨基树脂溶液中,只含有少量的醚化物。在某些反应条件下还会生成环状醚化物(3)。



(2)



(4) 通常使氨基树脂溶液保持微碱性,如pH值8~9,以保持其稳定,但pH值会慢慢地随甲醛的生成而逐渐降低。

以上反应,特别是亚甲基键的形成,是随着酸性催化剂的存在和温度的提高而加速的。因此,在氨基树脂的制备过程中,可用酸性物质或会产生出酸的化合物为固化剂,以加速树脂的缩聚反应。而碱性催化剂对缩聚反应没有实际意义^[4]。

氨基树脂中的羟甲基基团可与醇类进行醚化反应。这种反应能提高树脂在贮存中的稳定性并使其具有醇溶性或油性,主要用于表面涂层,也用于织物和纸张处理。

在树脂中一般含有0.1%~2%的游离甲醛,它在许多情况下是很重要的,因为它可与一些铵盐反应生成六亚甲基四胺(乌洛托品)和游离酸,而这些酸即是固化剂。

一些粉状树脂在经过较长时间后也能缩合生成更高分子量的化合物。

3. 树脂的制造方法

3.1. 原料

氨基树脂的主要原料为羰基化合物和氨基化合物,前者主要是甲醛,有时也可使用糠醛和乙二醛,但糠醛与乙二醛在反应速度和色泽方面有很大局限性,因此只有

甲醛在工业生产中占主要地位,其他醛类用得很少。

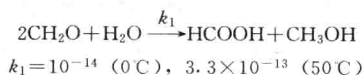
最重要的氨基化合物是尿素和三聚氰胺,其他如硫脲、胍、氰胺、双氰胺、苯胺、酰胺类、胍胺类等也少量应用。此外还包括上述化合物的衍生物,如尿素的衍生物等。

在氨基树脂中往往要加入改性剂,其用量很小但能对性能的变化起到重要作用。这类改性剂包括醇、胺、醇胺等。

还应提到的是在制备或处理树脂胶时,常加入惰性的无机盐作为填料。

(1) 甲醛 HCHO , 分子量 30.03。商品甲醛最通用的是 30%~55% 浓度的水溶液。它是一种无色透明有腐蚀性和强烈刺激性气味的液体。空气中的最大允许浓度见参考文献 [5]。甲醛能与水无限混溶,其水溶液的沸点基本不随浓度而变,如 25% 甲醛水溶液沸点为 99.1℃,而 35% 甲醛水溶液的沸点为 99.9℃。

甲醛水溶液为酸性, pH 值为 2.5~4.4, 这是由坎尼扎罗反应 (Cannizzaro reaction) 所致, 其反应式如下:



在贮存过程中,由于上述反应,甲酸和甲醇量会不断增加。此外,当低温下长时间贮存时,还会生成多聚甲醛而从水溶液中分离出来,形成沉淀物,一般要加入阻聚剂以防止发生此现象。例如,可将甲醛水溶液中的甲醇量提高到 12% 以上,或加入三嗪化合物作阻聚剂,也可使其保持在 32℃ 以上,以防止析出沉淀。

在用甲醛生产氨基树脂时,一般可用甲醛水溶液,商品名福尔马林,含甲醛 35%~37%,也可用固体三聚甲醛或多聚甲醛,还可用尿素和甲醛的预缩聚液,尿素与甲醛的摩尔比一般为 1:(4~5)。以尿素和甲醛计算,其中含活性组分 70%~80%。该预聚物不易因甲醛聚合而产生沉淀。多聚甲醛是一种低分子量聚甲醛水合物的混合物,根据其分子量的大小,熔点为 120~170℃。其结构式如下:



甲醛水溶液可用不锈钢、铝、聚酯材料以及有内涂层的铁制的槽或其他容器贮存和运输。为了降低运输成本和提高生产效率,有时需用高浓度甲醛,这时需要用加温的贮槽,例如 50% 甲醛溶液必须保持在 55℃ 以上才不致析出沉淀。

(2) 尿素 H_2NCONH_2 , 分子量 60.06。通用的商品尿素是白色结晶状粉末或呈粒状。生产氨基树脂通常采用工业级尿素。

特别要注意,农业用的肥料尿素经常混有铵盐,它会起到固化剂的作用,甚至在树脂制备过程中就会使反应物固化。

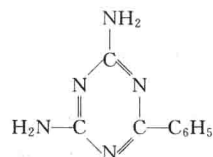
生产脲甲醛树脂所用尿素可以是固体,或是其溶液,也可用脲甲醛预聚物。

(3) 硫脲 H_2NCSNH_2 , 分子量 76.12。由于其价格较贵,因此在工业生产中应用不广。少量用以制取特殊产品,一般均用作改性剂。

(4) 尿素的其他衍生物 环亚乙基脲和环亚丙基脲可与甲醛反应生成树脂,主要用于织物整理。由于其价格较贵并且参与缩聚反应的活性较差,在其他领域不予应用。

(5) 三聚氰胺 $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$, 分子量 126.13, 为白色粉末,加热时升华。其颗粒直径根据生产方法而异,一般为 5~300 μm 。三聚氰胺在甲醛水溶液中的溶解速率与其颗粒大小有关。因此,在其质量规格中,粒度是一项重要指标。

三聚氰胺的衍生物如苯基胍胺:



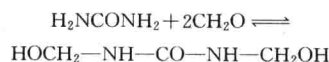
常用作改性剂,加于三聚氰胺甲醛树脂中能提高其硬度、表面光洁度和耐水性能。在涂料用三聚氰胺甲醛树脂中较广泛采用。

(6) 六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 分子量 140.19, 通称乌洛托品,是无色无臭的斜方晶体,熔点 280℃,加热升华。易溶于水、醇、丙酮和三氯甲烷中,微溶于醚和苯,水溶液呈碱性, pH 值为 7.5~8, 由于其水溶液的 pH 值比较恒定在微碱范围,因此在氨基树脂的制备中是一种常用的稳定剂。

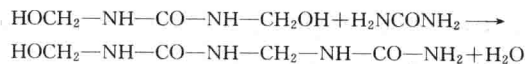
3.2. 反应原理

氨基树脂的生产包括羟甲基化和缩聚两个反应步骤。羟甲基化程度常取决于反应条件。下列反应式以甲醛与尿素的反应为例,表明其简单的反应过程。

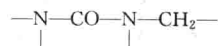
羟甲基化反应:



缩聚反应:



进一步缩聚生成更长的链,其基本单元是:



羟甲基化反应在微碱或微酸介质下进行,而缩聚反应则需在较强的酸性溶液中进行。这一生产低聚合度树脂的反应过程可继续进行下去,直至所得到的树脂仍是可溶可熔时为止。为不使其进一步缩聚下去,可使树脂液呈碱性状态,直至使用时方采用酸性催化剂使这种树脂

进一步缩聚交联而形成不溶性物质。这个过程称之为固化。但即使在这个阶段,树脂固化物中仍存在有少许游离的羟甲基化合物。

尿素-甲醛的单分子产物及低度聚合的羟甲基化合物(聚合度低于6)已为人知并可制得其纯化合物,这些低聚物的水溶液没有稳定的贮存期,只有当羟甲基和氨基基团部分缩聚而减少了它们各自的浓度后,或当产品呈粉末固体状态时才能具有工业应用时所需要的稳定贮存期,即几个星期或更长时间。

如加入过量的醇,如甲醇或丁醇并加入酸进行缩聚反应同时除去水分,则生成醚化的氨基树脂。这类树脂能溶解在非水溶剂中,并能和醇酸树脂、环氧树脂等共混,用作生产表面涂层材料的基材。

近年来,以尿素、三聚氰胺或二者的混合物为基础的树脂胶常用部分醚化的办法以防止进一步缩聚而增加其贮存稳定性。

如何防止在生产过程中发生固化现象以及使树脂具有更好的性能,如更长的贮存期,低游离甲醛含量,更高的强度和低收缩率等是今后要解决的问题。

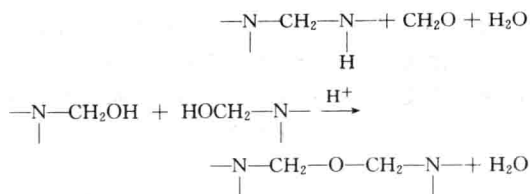
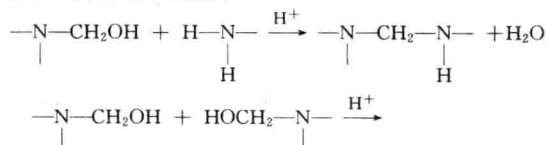
(1) 羟甲基化反应 无论是用碱催化剂或是酸催化剂都能进行羟甲基化反应,但用碱催化剂时反应速度较快。此外,在酸性或碱性介质中的反应机理也不相同。在酸性介质中反应时,羟甲基化反应和缩聚反应是同时进行的,因此,在工业生产中,羟甲基化反应均采用碱性或微酸性条件。

在尿素与甲醛进行的羟甲基化反应中,能生成一羟甲基脲、二羟甲基脲及三羟甲基脲,并能分离出来^[6],但在进行反应的水溶液中不存在四羟甲基脲。而三聚氰胺则可完全羟甲基化,形成六羟甲基三聚氰胺。

羟甲基化反应是一种可逆反应,它也是一个微放热反应。尿素羟甲基化反应的 ΔH 为 -23kJ/mol ,不同文献给出数据的波动范围在 $\pm 5\text{kJ/mol}$ 之间。三聚氰胺羟甲基化反应的 ΔH 为 -15kJ/mol ^[7,8]。

反应速率已可测定^[8],但它对很多反应条件比较敏感。由于在工业生产中所得到的往往是不同结构低聚物的混合物,故其总反应速率往往变动很大而难于确定。树脂的一些重要性能与个别的反应速率无直接关系。一般情况下,当增加浓度,提高温度和pH值时,羟甲基化反应速率相应加快。取代基与反应速率也有关,相邻的吸电子基团减低其反应速率,大取代基亦然。

(2) 缩聚反应 缩聚反应在酸催化剂下进行。用强碱催化剂生成的氨基树脂无工业应用价值^[4]。缩聚反应可按下列几个方式进行:



在两个尿素间的亚甲基键是非常稳定的,仅在高温强酸情况下才能水解。而醚键的稳定性则介于羟甲基键和亚甲基键之间。

对于缩聚反应过程不可能简单地确定一个反应速率,因为无论是起始原料或是最终产品都是不同的混合物,例如,起始原料是一些不同的羟甲基化合物,而最终产品是一些不同的亚甲基键的化合物。

3.3. 生产过程

氨基树脂通常采用间歇法以 $5\sim 20\text{m}^3$ 反应釜进行生产。当然也有用连续方法的,特别是生产树脂胶时。专利文献中还有报道在生产个别阶段采用连续法,而在其他阶段仍采用间歇法的。

由于反应速率以及最终产物的组分受到许多反应参数的影响,所以对之必须十分小心控制。这些主要的反应参数如下:

- (1) 所用原料的纯度和组成;
- (2) 每个反应阶段中反应物之间的摩尔比;
- (3) 改性剂的类型和用量;
- (4) 反应物的浓度;
- (5) 每个反应阶段的pH值;
- (6) 每个反应阶段的温度;
- (7) 所用催化剂的类型和浓度;
- (8) pH值缓冲盐的用量;
- (9) 每个阶段的反应时间。

3.3.1. 间歇式生产过程

间歇式生产过程在生产氨基树脂时采用得最广泛。虽然其缺点是生产能力较低,但是这种生产方法能经常变更产品的品种。

反应在带有搅拌的反应釜内进行,可分两个阶段或更多阶段,温度保持在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 。反应的第一阶段在微酸或微碱性溶液中进行,主要是羟甲基化。紧接着下一反应阶段是缩聚反应排出水分,树脂粘度增加,得到高分子量的产品。缩聚的持续时间根据对产品的性能要求而定。一般情况,水分蒸发后溶液的浓度在 $60\%\sim 70\%$ 。

3.3.1.1. 氨基树脂水溶液 生产氨基树脂水溶液的反应器是一个带夹套能加热和冷却的反应釜,装有搅拌器及加料和取样用的加料孔,在底部有闸阀以放出产品,此外还有一个能使人进入的清理孔,并应连接一套减压蒸发水分的装置。

一种通用树脂胶产品(通常用于木屑板的生产)的生产方法简述如下^[9,10]。将60份(重量)尿素加入到158份40%的甲醛水溶液中,并调节到微碱性,pH值在7.5左右。混合物在80℃保持10min,在这段时间内发生羟甲基反应。然后加入10%的甲酸溶液使pH值达4~5。由于缩聚反应,在数分钟之内温度升到97~100℃,维持此温度约30min直至以1份反应液混入5份水在15℃时产生白色沉淀即为终点。于是将反应混合物用25%的氢氧

化钠溶液调节pH值到7,以中止缩聚反应。再加入16份尿素使甲醛与尿素的摩尔比在最后产品中是1.65,其时溶液的固含量是51%。在减压下蒸发树脂溶液,使其浓度达到66%的商品树脂要求。产品为乳状液,粘度约为500mPa·s(20℃),密度为1.290g/cm³。

生产装饰板浸渍纸用的三聚氰胺甲醛树脂制法如下:

取120份40%甲醛,以70份水稀释,在室温和搅拌

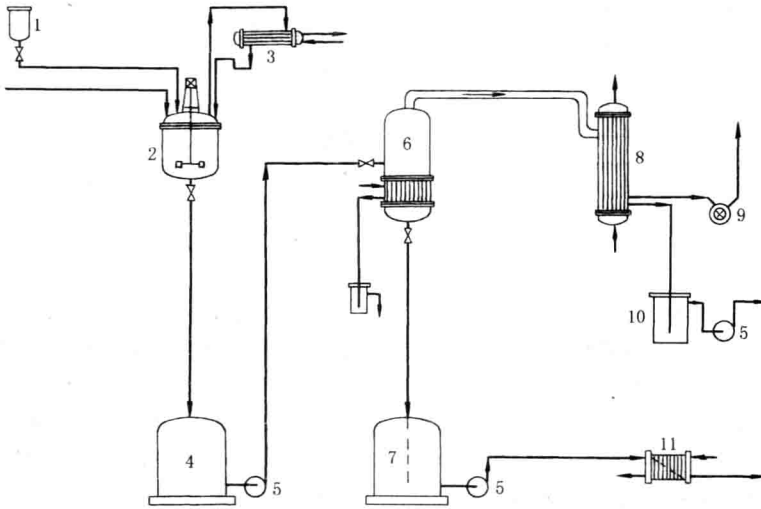


图1 间歇式生产氨基树脂水溶液装置图

1—原料槽; 2—带有搅拌器的反应釜; 3—回流冷凝器; 4—缓冲罐; 5—泵; 6—蒸发器;
7—成品槽; 8—冷凝器; 9—真空泵; 10—冷凝液收集器; 11—冷却器

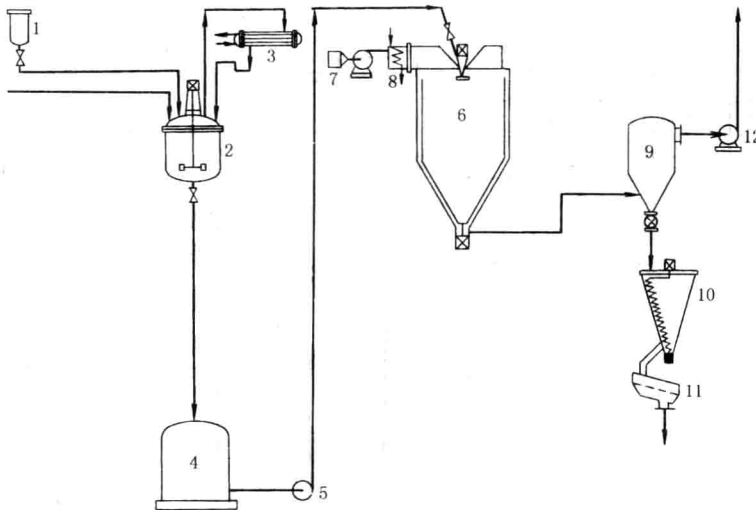


图2 喷雾干燥生产粉状氨基树脂装置图

1—原料槽; 2—带有搅拌器的反应釜; 3—回流冷凝器; 4—缓冲罐; 5—泵; 6—喷雾干燥器; 7—送风机;
8—空气加热器; 9—旋风分离器; 10—锥形混合器; 11—振动筛; 12—排风机

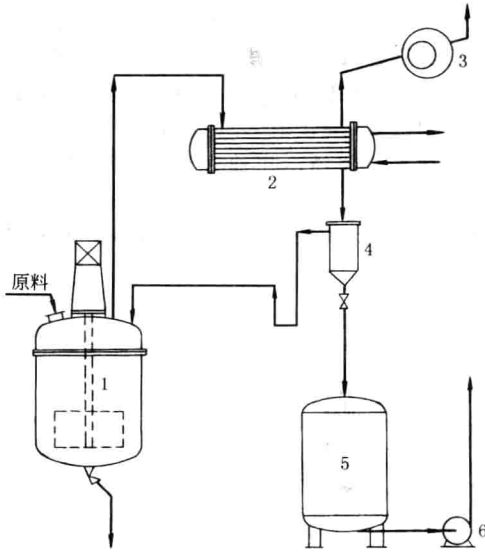


图3 间歇式生产醚化氨基树脂装置图

- 1—带有搅拌器的反应釜；2—冷凝器；3—真空泵；
4—分离器；5—成品槽；6—泵

下加入 126 份(重量)三聚氰胺。加入氢氧化钠溶液调节 pH 值到 9 后快速加热,即在 20~30min 内升到 100℃,然后停止加热,待三聚氰胺溶解后(此过程是放热反应),继续加入氢氧化钠溶液以使整个缩聚反应中的 pH 值保持在 8.5~8.8。缩聚反应在回流和搅拌下进行直到终点,终点要求是取出一些反应液于其中加水,反应液与水的比例是 1:1.5,二者在 20℃ 混合时刚能产生云状浑浊物。反应液随即迅速冷却至室温并用氢氧化钠溶液调节

pH 值至 9.5~10。所得浸渍树脂溶液是透明液体其固含量为 55%。

图 1 为间歇式生产氨基树脂水溶液的装置图。

3.3.1.2. 粉状氨基树脂 生产粉状氨基树脂时,首先是生产氨基树脂的水溶液然后送入喷雾干燥器,通过喷头喷出的雾粒状树脂经热空气干燥,沉降在干燥器底部即得产品。

图 2 为喷雾干燥生产粉状氨基树脂的装置图。

3.3.1.3. 醚化氨基树脂 这类树脂是制造表面涂层材料的基本原料。其生产装置与生产氨基树脂水溶液者相同,见图 3。但反应装置须配有足够大的热交换器以蒸发出水和多余的醇,如丁醇。在热交换之后连接一个分离器,以分离水相。分离出的水相中还含有 1%~2% 甲醛和 20% 醇,如醇含量适当可在反应过程中循环利用。

用于表面涂层材料的丁醇醚化的三聚氰胺甲醛树脂可用下法生产。

60 份(重量)三聚氰胺,60 份(重量)甲醛(以 100% 计)以 40% 浓度的水溶液加入,再加入 220 份(重量)丁醇。在附有蒸馏装置的装有搅拌器的反应釜中先回流 30min,然后进行蒸馏,直到水分不再蒸出。接着蒸馏出 20~25 份无水的丁醇。冷却树脂混合液,测定其树脂含量,然后用丁醇调节至树脂含量为 50%。

3.3.2. 连续式生产过程

连续式生产氨基树脂呈现上升趋势。其不足之处是单位时间内生产量的可变动性很小,因为如延长停留时间则产品中高分子量产物的比例就会增加。而且调换品

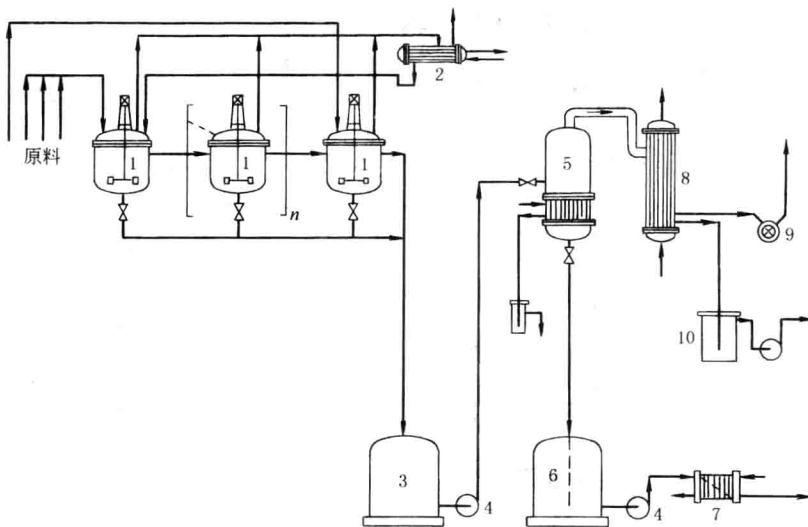


图4 连续式生产氨基树脂水溶液装置图

- 1—带有搅拌器的反应釜；2—回流冷凝器；3—缓冲罐；4—泵；5—蒸发器；
6—成品槽；7—冷却器；8—冷凝器；9—真空泵；10—冷凝液贮槽

种也不方便,当调换品种时,若前一品种未彻底从装置中清理干净,则产品的组分在一段时期内将介于前后两个品种之间,因此在连续式生产中往往局限于较少品种。但从另一方面看,连续式生产的产品质量相当一致。

文献大量报道了连续生产流程,它们的不同点仅在工艺参数方面,包括温度、pH值、浓度、改性剂等,而流程、物料流向均类同。

在制取水溶液时所用设备一般为管式反应器或釜式反应器。BASF 1971年报道了由3个串联反应器或更多反应器串联的流程如图4所示^[11]。开始主要是羟甲基反应,以后为缩聚反应,最后用氢氧化钠溶液中止反应,再由单效或双效蒸发器蒸浓,蒸气约含2%甲醛,处理后排放。成品冷却后可存于贮槽中。

其他如SIR, Montedison, Stamicarbon, American Cyanamide等公司的生产流程亦有报道^[12~15]。

4. 树脂类别及其性能

脲甲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂是两种最简单、生产量最大的品种,除此之外,还有性能不同的其他类型树脂,它们多数是改性品种,例如可加入相当少量的添加剂或是改变醛或氨基的组分。甚至,当树脂组分不变时,改变反应条件也能得到不同类别的树脂。这主要是可形成不同的低聚物以及带有不同取代基的重复单元结构。其主要特征是羟甲基的分布不同。

4.1. 脲醛树脂

4.1.1. 单一的脲甲醛树脂

脲甲醛树脂的重要宏观参数是甲醛与尿素的摩尔比、树脂粘度和凝胶时间。当其摩尔比为1:1时通常只能获得不溶于水的聚亚甲基脲,它没有粘接性。如甲醛比例逐步增加,则所得树脂就具有了粘接性而且随着甲醛比例的提高其粘接性也随之增强,但随之也释出较多的具有刺激性的甲醛气体。

工业生产中延长缩聚时间可制得高粘度的脲甲醛树脂溶液,它是低分子量产物,一般含有6~8个尿素单元,通常可用凝胶色谱法和端基法或冰点降低法来测定^[16]。在贮存过程中,羟甲基基团逐步缩聚生成亚甲基键,粘度也随之增加。开始时是缓慢地呈线性平稳增长,待达某一临界点时则急剧转折而快速上升。通过醚化可封闭部分或全部的羟甲基端基,从而延长氨基树脂的贮存时间^[17]。氨基树脂在交联固化时主要也是经历着同样的缩聚反应但速度较快。此外,在固化后还总残留一定量的羟甲基基团^[16],这是因为它们易于水解之故。甚至固化后的脲甲醛树脂也比三聚氰胺甲醛或酚醛树脂更容易水解。

对用户来说凝胶时间或树脂的反应活性是一个主要

参数。所谓凝胶时间就是树脂在规定温度下加入一定量的固化剂后由液态完全转化为固态时所需要的时间。该时间可以相当准确地予以测定。提高摩尔比及树脂中羟甲基基团含量和增加游离甲醛量时,反应活性也相应提高。

4.1.2. 混合缩聚物

工业用氨基树脂常含有几种不同缩聚物和共缩聚物的混合物。氨基树脂溶液中一般含有几种不同聚合度的缩聚物和反应基团分布不同的混合物。用作纺织助剂的单体态树脂是一个例外,实质上它们本身还不是树脂。混合缩聚物这一名词较常用于脲甲醛树脂,即在其缩聚反应中还加入了其他可与甲醛缩聚的物质,这些物质有三聚氰胺、苯酚、有机酸的酰胺类、磺酰胺和氨基甲酸酯等。例如在生产用于木屑板的脲甲醛树脂时,加入一些三聚氰胺或苯酚常能改善树脂的强度和吸水性,这种木屑板还具有较好的耐候性。

氨基树脂还能与丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其衍生物的树脂混合^[18],用于某些特殊用途。

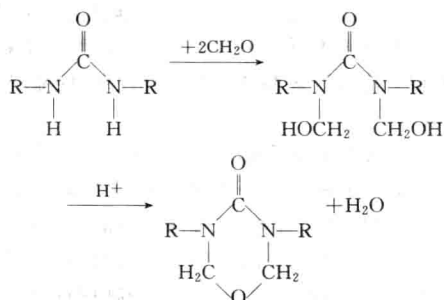
4.1.3. 尿素和其他醛类的缩聚物

尿素和异丁醛、乙醛、丁烯醛的缩聚反应已用于生产缓释氮肥,它可有控地渐渐释放出肥料^[19,20]。尿素或三聚氰胺与乙二醛的生成物能用于织物处理。脲甲醛树脂与乙二醛反应的缩聚物则用于织物整理^[21]。

4.1.4. 尿素衍生物生成的树脂

尿素衍生物与甲醛缩聚的工业产品专用于织物和纸张处理。反应仍在醛与连接在氮原子上的氢原子间进行,但其反应能力随着尿素衍生物中取代基数量和大小的递增而明显下降。

例如二甲基脲或二羟甲基脲二甲醚与甲醛在酸性介质中反应,能生成3,5-二取代四氢-1,3,5-噁二嗪-4-酮(urone)类的环状尿素衍生物:

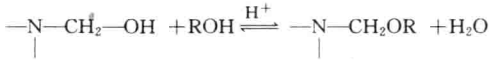


这种树脂可用于提高纤维织物的抗皱性能。

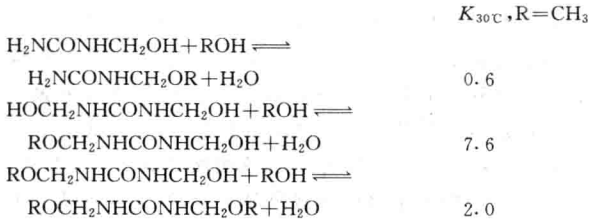
硫脲与甲醛反应的情况与尿素完全相同,在弱碱性介质中生成N-羟甲基和S-羟甲基化合物再进而缩聚。其树脂比之脲甲醛树脂有较优良的耐水性能。

4.1.5. 改性脲醛树脂

(1) 与醇类反应 羟甲基基团在酸性介质中能与醇类进行醚化反应:



单羟甲基脲和双羟甲基脲与甲醇或乙醇反应的平衡常数曾经测定过,反应焓增量 ΔH 为 $-6\sim-8\text{kJ/mol}$ 。平衡常数 K 随取代基不同而异:



$$K = \frac{[\text{醚}][\text{水}]}{[\text{ROH}][\text{羟甲基}]}$$

反应用醇的碳原子数愈高,反应速度愈慢,醚化反应就困难。在弱酸性条件下,低沸点醇的醚化物可以用高沸点醇进行醚交换,同时蒸出低沸点醇。

通常,醚化在树脂胶的羟甲基基团与5个碳原子以下的一羟基或多羟基的醇类之间进行。所得到的醚化树脂具有较长的贮存期^[22,23]。用作表面涂层的基料树脂时,根据其品种的不同,羟甲基基团有20%~100%被醚化。以丁醇醚化的氨基树脂广泛用于木材的表面涂层,如地板漆。为使醚化进行完全,在醚化过程中可采用水夹带剂甲苯、二甲苯或醇类本身,利用共沸除去水分。

$\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 的醇类与尿素、亚乙基脲(ethyleneurea, imidazolidinone)^[28906-87-8]、亚丙基脲(propylene urea, 1,3-bis(hydroxymethyl)tetrahydro-2-(1H)-pyrimidinone)^[65405-39-2]或三聚氰胺的低分子量羟甲基化合物的醚化产物是重要的织物处理剂,这类化合物分子量较低,大约在600左右,是一种预缩合液。

用丁醇醚化的脲醛树脂可用以制造涂料。但单一的这类树脂进行焙烘固化后膜层较脆并且容易吸湿变质,所以不能单独作为基料使用。如与硝酸纤维素、环氧树脂、醇酸树脂或丙烯酸酯树脂结合使用,则能得到优越的焙烘表面。

(2) 与氨或胺类反应 在微酸或碱性介质中,氨或胺类基团能与尿素和甲醛缩聚物的羟甲基基团进行反应,生成 N -氨基化合物。在强酸性中能进一步缩聚,其机理与羟甲基间的反应相雷同,但释出的是胺类物质。脲醛树脂无论缩聚程度的大小,由于其中残留有甲醛,所以仍能与氨或胺类进行反应,这在工业生产时是有用的,可用以去除树脂中醛的刺激性气味^[24]。

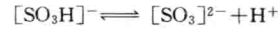
脲醛树脂与胺类缩聚的生成物具有阳离子特性,能增加树脂和纤维素的化合亲和力从而可用作织物或纸

张的处理剂。因此,这种脲醛树脂是提高纸张湿强度的重要添加辅料。

(3) 与亚硫酸盐反应 氨基树脂的羟甲基基团和亚硫酸或亚硫酸盐反应生成氨基甲基磺酸盐:



这使树脂具有阴离子特性。由溶液的pH值可调节其亚硫酸盐的含量:



在制取这种类型的树脂时,尿素和甲醛首先在中性或微碱性介质中羟甲基化到一定程度,再用亚硫酸或亚硫酸盐在微酸性溶液中进行缩聚反应。一些水不溶性树脂由于其中仍含有许多羟甲基基团,所以若再用亚硫酸处理,甚至可使其恢复到水溶性。这类树脂与未改性的脲醛树脂一样,在贮存过程中粘度会逐步增加,但由于其具有亲水的阴离子基团,所以仍保留良好的水溶性。

这种阴离子树脂在水溶性胶粘剂的应用领域内具有特别重要的意义。另外也可用于织物处理^[25],纸张处理^[26],皮革处理^[27],以及去除脲醛树脂的气味等方面。

4.2. 三聚氰胺甲醛树脂

4.2.1. 未改性的三聚氰胺甲醛树脂

三聚氰胺与尿素一样,能够与甲醛反应。甲醛与氨基基团的加成反应在pH值9~10时迅速发生。1mol的三聚氰胺与6mol的甲醛结合生成六羟甲基三聚氰胺。三聚氰胺本身仅能微溶于热水,但能迅速溶解在甲醛水溶液中生成羟甲基三聚氰胺。在加热后,羟甲基三聚氰胺交联,形成不溶物质。三聚氰胺与甲醛在酸性溶液中反应生成的羟甲基化合物,比脲醛树脂能更迅速地进行缩聚并生成交联产物。三聚氰胺甲醛树脂在加热情况下有自固化性能,即不用固化剂也可以交联固化,此外也可采用强酸固化剂在室温固化。其固化过程的反应机理和脲醛树脂一样,还不十分清楚。交联的发生主要是通过亚甲基桥,同时也不排除有亚甲基醚键的生成。三聚氰胺甲醛树脂具有良好的热稳定性、光学性能和耐水性。

4.2.2. 改性三聚氰胺甲醛树脂

(1) 与醇类反应 三聚氰胺羟甲基化合物与尿素羟甲基化合物一样,能与醇类进行醚化反应。其生成物主要用作表面涂层同时也用于织物处理。此外还常用作三聚氰胺-尿素-甲醛树脂以及浸渍树脂。醚化反应须在酸催化剂及较高温度下进行。由于在醚化过程中交联缩聚反应也同时进行,因此为了能醚化至要求程度,必须注意从微酸性溶液中除去水分及过量的醇类。由 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 醇类生成的一到六烷基醚很易得到。对于较高级的醇类则只能通过醚交换法得到。

三聚氰胺羟甲基化合物的甲基醚在室温时易溶于水