

脲—醛树脂胶合剂

林 业 部森林工业科学研究所 編
化学工业部北京化学工业研究院

中 國 林 業 出 版 社

脲—醛 树 脂 胶 合 剂

(五种牌号脲—醛树脂胶合剂制造工艺
条件及其胶合性能試驗簡报)

林 业 部森林工业科学研究所 編
化学工业部北京化学工业研究院

中国林业出版社

1958年·北京

版权所有 不准翻印

脲—醛树脂胶合剂

林 业 部森林工业科学研究所編
化学工业部北京化学工业研究院

*
中国林业出版社出版

(北京安定門外和平里)

北京市書刊出版營業許可証出字第007号

通州区印刷厂印刷 新华書店发行

*
31"×43"/32· 1/4 印張·27,000字

1958年9月第一版

1958年9月第一次印刷

印数：00001—10,000册 定价：9 0.15元

前 言

我国木材加工工业中如胶合板、刨花板、家具以及胶合木结构等所用的胶合剂，絕大部分是豆粉、血粉等动植物蛋白質胶。这类胶合剂由于胶結强度低，耐水、耐溫、耐腐等性能很差，使得产品的質量难于提高。例如我国出口的胶合板，木材的質量虽然很好，常为一等，但由于胶合剂的質量不好，产品只得降为三級，在政治上、經濟上都受到一定程度的損失，从节约木材的要求來說，更是极大的浪費。世界各国在木材加工工业方面，动植物蛋白質胶合剂已日漸淘汰，而由合成树脂胶取而代之，苏联已經正式提出，要在第六个五年計劃內消灭蛋白質胶，这更說明合成树脂胶发展的必要性。此外，动植物蛋白質胶合剂的主要原料大豆、猪血、牛血，由于其他工业的大跃进，需用量大，常供不应求，目前胶合板厂就常因胶料的原料缺乏而使生产受到一定的限制。

随着我国社会主义建設事业的飞跃发展，木材加工工业也必然要相应的发展，才能赶上需要。我国的森林資源不足，要滿足建設事业对木材工业数量及質量的要求，必須开源节流，一方面提高質量，一方面要消灭廢材。第二个五年計劃內森林工业工作者的口号是要消灭三千万立方公尺的廢材。无疑間，刨花板等工业必将蓬勃发展，因而对于胶合剂在数量及質量上都提出了新的要求，也就是說，合成树脂胶的研究試制，已是刻不容緩的工作。

氨基树脂胶合剂由于具有較高的胶結强度，較好的耐溫、耐水、耐腐等性能，以及操作简单，原料容易取得，而且成本低

廉等优点，此外它的顏色浅，制成的鲍花板顏色美观，制胶合板不发生染污现象，因而世界各国早已以它代替蛋白質胶广泛使用。但在我国由于还没有成熟的技术条件，至今尚没有正式生产。我们要完成消灭低級胶合板，消灭三千万立方公尺废材的巨大任务，要在我国木材工业史上进行一次重大的技术革命，氨基树脂胶合剂的研究試制是具有很大意义的。

因此，林业部森林工业科学研究所与化学工业部北京化工研究院、第一机械工业部庆阳化工厂、长春胶合板厂及哈尔滨香坊木材加工厂等单位协作，从1957年起开始进行脲素—甲醛胶的研究試制。这类胶合剂，品种相当繁多。在总路綫的光輝照耀下，在全国人民大跃进的精神鼓舞下，为了能适应不同用途的需要及不同的設備条件都能够生产，提出五个牌号，即为RC—1、RC—2、仿苏M—60、M—4、MΦC—10其中RC—1与RC—2系北京化工研究院在1957年开始进行，并已完成，本年又与森工研究所协作进一步进行胶合性能檢定；M—4及M—60系森工研究所与北京化工研究院、庆阳化工厂及香坊木材加工厂协作进行的；MΦC—1系长春胶合板厂与森工研究所协作进行的。后三种牌号系七月一日前完成。經過檢定，全部达到要求的技术指标。

为了最快的使各厂生产脲素—甲醛树脂胶，大量推广，我們着重在制胶工艺方面的研究，沒有过多地去从理論方面分析探討，有些工作还做得很粗浅，如胶压方面，我們只是根据一般的脲—醛树脂胶合剂胶压条件做了几次热压条件观察，虽然胶結强度是达到了要求的指标，但这并不等于就是理想的胶压条件，同时由于試驗数据不多，有些問題还不能作結論，有待以后繼續研究。我們希望生产单位，也能結合生产需要多做些研究工作，共同协作，俾能使研究工作更好的为生产服务，使氨基树脂胶合剂的研究工作更向前推进一步。

目 录

前 言

RC—1 牌号脲素—甲醛树脂及其胶合剂·····	(1)
RC—2 牌号脲素—甲醛树脂及其胶合剂·····	(7)
仿苏牌号M—60脲素—甲醛树脂及其胶合剂·····	(12)
仿苏牌号M—4 脲素—甲醛树脂及其胶合剂·····	(18)
仿苏牌号MΦC—1 脲素—甲醛树脂及其泡沫胶合剂··	(24)
脲—醛树脂的統一分析方法·····	(28)
小 結·····	(32)
参考文献·····	(34)

RC—1 牌号脲素—甲醛树脂及其胶合剂

虽然脲素—甲醛树脂胶合剂各国均有較多的牌号，但是組成胶合剂的脲素—甲醛树脂产品，主要有两种形式，一为糖浆状或乳状的液体树脂，二为粉状；前者儲存期有7天至半月，长者為3—6个月，而后者可达1—2年之久；但是后者需將液状树脂噴霧干燥而制得，成本較高。

假若木材加工厂不能自己生产树脂，需依靠化工厂供給树脂，則生产的树脂要具有长的儲存期。为了解决这个问题，在羅馬尼亞专家諾瓦克同志指导下，我們已試制成功了能长期儲存的液状RC—1牌号树脂，其儲存期相当于粉状树脂，并簡化了噴霧干燥工艺过程，降低了成本。

此牌号树脂系于接触剂六次甲基四胺存在下，脲素与甲醛先于弱碱性介質中，低溫下形成羰基甲基化合物，再于弱酸性介質中，高溫下进一步縮合，縮合液經减压脫水，即制得均匀糖浆状的树脂液。此树脂液由于硬化剂的配方不同，可做热硬化胶合剂和冷硬化胶合剂。无论做热硬化胶或冷硬化胶，均有良好的胶着性能，并可于胶合剂中加入填料，降低成本，于硬化剂中加入少量之間苯二酚，可提高胶合剂的耐水性能。

现将RC—1牌号树脂制造工艺过程略述于下；

(一)原料的规格

項 目 名 称	規 格	檢 驗 依 据
甲 醛	37%，甲醇含量7~12%	Гост1625—45
脲 素	合于Гост2081—43	Гост2081—43
六次甲基四胺	合于Гост1381—42	Гост1381—42
氢氧化鈉水溶液	10%	

(二) 产品技术指标

1. 比重: 1.290~1.300
2. 粘度: 500~1,000厘泊
3. PH值: 7.0
4. 固体含量: 67~70%
5. 游离甲醛含量: 3~7%

(三) 树脂制造工艺流程

詳見北京化工研究院; 脲素—甲醛胶合剂初步試驗报告
(第一报)(9)

(四) 树脂制造方法

1. 原料的准备

(1) 甲醛: 将浓度大于37%(公斤/升)甲醛, 由儲槽經离心泵打至調节槽中, 加入10%氢氧化鈉水溶液, 調节PH=5.5 (以混合指示剂(1)測为橙黄—黄色), 并稀释(2)至浓度至37%, 再将調节好的甲醛打入計量槽。

(2) 脲素: 粉状, 除去大块髒物。

(3) 六次甲基四胺: 保持清洁。

(4) 中和剂: 于碱溶解槽中, 将氢氧化鈉配成10%水溶液。

2 原料用量 (以一公斤脲素为基准)

原料名称	純度 或 濃度	加料量(公斤)		公 斤 分子数	分子比	比 重	体 积 (升)
		工业品	純 品				
甲 醛	37%, PH =5.5	3.72	1.25	0.0417	1: 2.5	1.1	3.36
脲 素	100%	1	1	0.0167			
六次甲基 四 胺	97.5%	0.052	0.05				
氢氧化鈉 溶 液	10%	适量					

3. 操作

(1) 先由計量槽將計量的甲醛溶液，加入反应釜，再于加料口中加入六次甲基四胺，待其全部溶解后，加入脲素，由于溶解吸热，此时液溫降至 10°C 以下，需热至 20°C ，使脲素全部溶解。

(2) 將溶解后的混合液加热，于15分鐘內，使反应液溫度升至 60°C 再于 60°C ，下保溫15分鐘，而后于15分鐘內升溫至 92°C 。

(3) 当反应液溫度升至 92°C ，由取样口取样，冷却至 20°C 观察PH值（用混合指示剂）变化情况。同时使一份树脂液与两份水相混合（简称水数），观察其混浊情况，反应保持在 $94^{\circ}\sim 96^{\circ}\text{C}$ ，每隔10分鐘取样一次，待样品加指示剂的色泽变至黄色（PH=6.0）时，每隔5分鐘取样，測定PH值及水数情况，当样品色泽变至橙黄—紅色，水数亦清亮时，从此点（B点）起繼續反应40分鐘，样品冷却至 20°C 清亮而无沉淀，停止縮合反应，使液溫降至 60°C ，同时由氢氧化鈉計量槽往反应液中加入中和剂，中和至树脂PH=7.0，此时縮合反应液比重为1.15，粘度6~8厘泊。

(4) 反应过程控制指示图（图1）

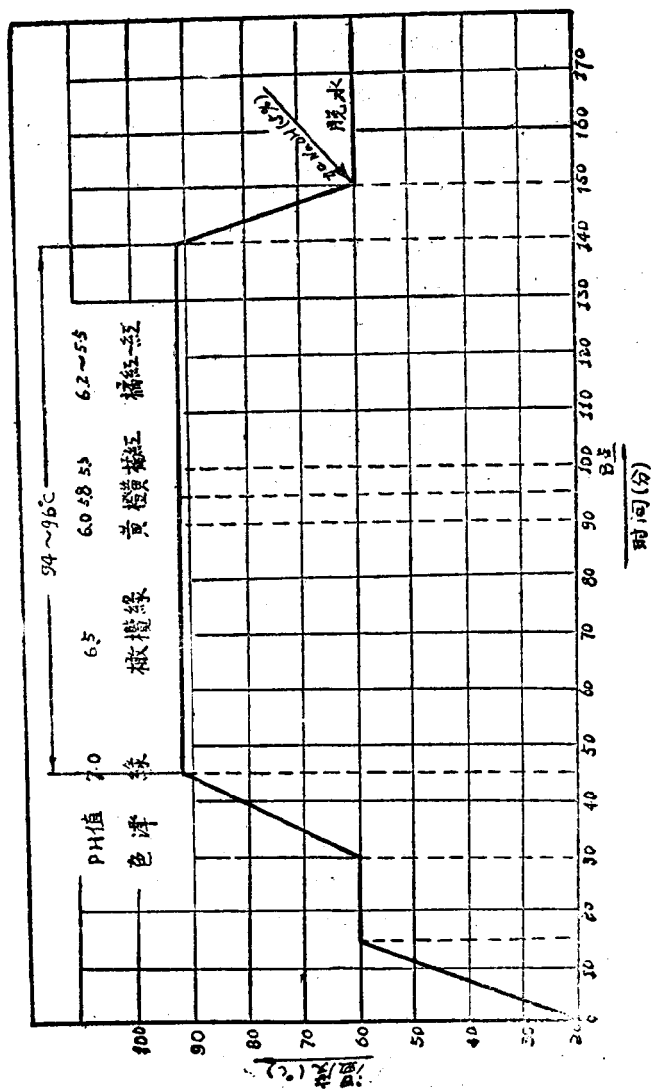


图 1

(5) 样品色泽与沉淀情况

詳見北京化工研究院：脲素—甲醛膠合剂初步試驗报告
(第一报)(9)

(6) 中和后的树脂液，进行减压脱水，其真空度680~740公厘水銀柱，外溫50°~65°C，液溫42°~55°C，至树脂液比重达到1.290~1.300为止，冷却至室溫，放料。

(五) 产品

制得的树脂为无色(或草黃色)、透明、均匀糖浆状树脂液，与水任意比例相混合，不发生沉淀。經分析合于技术指标，每1公斤脲素制得2.4公斤树脂。树脂儲存于20°±2°C溫度下，不宜高溫，以免树脂儲存期縮短。RC-1牌号树脂可儲存1~2年，儲存期中树脂粘度逐漸增高，而游离甲醛量逐漸减低。

(六) 用途

此树脂系做为RC-1牌号的胶合剂之用，其胶合剂可用于木結構、胶合板、人造板(包括碎料板及甘蔗板)工业中。

注：(1) 混合指示剂配方及PH值变色范围，見脲—醛树脂胶檢定方法。

(2) 稀释原料甲醛，需注意所用水的PH值。

(七) 胶压条件及試驗結果

我們按下列条件进行試驗：

1. 硬化剂配方及用量

NH_4Cl (粉状) 8份 脲素：45份

NH_4OH (25%) 40份 水：50份

用量为胶量的10—14%，即按上配方調好后每100克树脂加10—14克。

2. 胶压条件

涂 胶 量	涂胶后干燥情况	胶 压 条 件		
		单位压力	温 度	時間(分)
110克/平方公尺(单面)	在室温下放置30分鐘	20公斤/平方公分	110°—115° C	6

3. 試材情况

树 种	单 板 厚	含 水 量	层 数	每次压制张数
桦 木	1.2公厘	8.8%	3	2

試驗結果:

干状試驗(試片含水量調整到10—12%)				
最 高	最 低	平 均	平 破 坏	均 率
33公斤/平方公分	20公斤/平方公分	27公斤/平方公分		74%

湿 状 試 驗(試片在冷水中浸48小时)				
最 高	最 低	平 均	平 破 坏	均 率
33公斤/平方公分	24公斤/平方公分	28公斤/平方公分		72%

从試驗的結果看，用上列条件得到的胶着强度超过了罗马尼亚专家所定干状为18公斤/平方公分，湿状为8公斤/平方公分的标准。

虽然这还不是理想的条件，但生产上是可以应用的。

为了降低成本，减少胶的使用量，我們以同样的胶压条件，加了20%豆粉做填料进行試驗，結果不好。

干 状 胶 着 强 度				湿状胶着强度
最 高	最 低	平 均	破坏率	
27公斤/平方公分	18公斤/平方公分	24.85 公斤/平方公分	8.51%	全部脱胶

因加入豆粉后，不易調匀，胶变得很稠，涂胶困难，不易均匀，因此試驗的結果不好，究竟是調胶的問題，还是胶压条件的問題，或者是填料的选择問題，尚未系統观察，不能肯定，今后將繼續試驗。

根据我們体会，做胶压試驗时应注意下列事項：

1.硬化剂用量为胶量的10—14%，可根据使用时胶的稠度以及室溫而定，稠度很大时应少加。

2.硬化剂加入后应迅速攪拌均匀，放置1~2小时后再涂胶，因硬化剂是水溶液，刚加入时对胶起稀释作用，同时PH值未起变化，即时涂胶，很容易渗透到木材中部，而使表面胶量减少，影响胶着力。

关于本牌号树脂胶的反应理論及研究过程，詳見北京化工研究院脲素—甲醛胶合剂初步試驗报告(第一报)(9)

RC—2牌号脲素—甲醛树脂及其胶合剂

此种牌号的脲素—甲醛树脂系在RC—1牌号脲素—甲醛树脂的基础上，为降低成本及减少游离甲醛含量而改进的。

树脂的制备系将脲素分为两次加入，反应初期配料及反应历程同RC—1，只有当反应液的PH值至5.5突变点(B点)之后30分鐘，补加脲素改变克分子比由1:2.5变为1:2。

制得树脂为半透明(或略带乳白色)、均匀糖浆状树脂，树脂的貯存期亦可达一年之久，其与RC—1牌号树脂同样可用

熱压及冷压，供建筑木結構、胶合板、人造板之用。

(一)原料規格

同 RC—1 牌号树脂。

(二)生产工艺流程

同 RC—1 牌号树脂。

(三)产品的技术指标

1. 比重：1.290~1.300
2. 粘度：1,000~1,500 厘泊
3. PH值：7.0
4. 固体含量：67~70%
5. 游离甲醛含量：3% 以下

(四)树脂制造方法

1. 原料用量(以一公斤脲素为基准)

原料名称	純度或浓度	加料量(公斤)		公斤	克分	比重	体积
		工业品	100% 分子数		子比		
甲 醛	37%, PH=5.5	2.973	1	0.0334		1.1	2.7
脲 素	(I) 100%	0.8	0.8	0.0134	1:2.5		
	(II) 100%	0.2	0.2	0.0034	1:2		
六次甲基四胺	97.5%	0.041	0.04				
氢氧化钠溶液	10%	适量					

2. 操作

(1) 首先由計量槽中将計算量的甲醛，加入反应釜，再于加料口中加入六次甲基四胺，待其全部溶解后，加入脲素，由于溶解吸热，此时液体温度降至10°C 以下，需热至20°C，使脲素全部溶解。

(2) 将溶解后的混合液加热，于15分鐘內，使反应液温度

升至 60°C ，再于該溫度下保持15分鐘，而后于15分鐘內升溫至 92°C 。

(3) 当反应液溫度升至 92°C 时，由取样口取样，冷却至 20°C 观察其PH值(以混合指示剂)，同一時間，另取一份树脂液与两份水相混合(简称水数)，观察其混浊情况，反应保持于 $94^{\circ}\sim 96^{\circ}\text{C}$ ，每隔10分鐘取样一次，待样品加入指示剂呈黄色(PH=6)时，每隔5分鐘取样一次，測定PH值及水数情况，当样品色泽变至橙黄一紅时，即突变点(B点)后，繼續反应30分鐘(此时样品与水数皆清亮)，再加入計算量，預先溶解好的50%尿素水溶液，于30分鐘內緩緩加入，加完后再繼續反应20分鐘，停止縮合，冷却反应液至 60°C ，加入中和剂10%的氢氧化鈉水溶液，使树脂液PH=7.0，此时縮合反应液比重为1.155，粘度15~17厘泊。

(4) 反应过程控制指示图(图2)。

(5) 脫水过程的条件与控制法同RC-1。

(五) 产品

制得产品为半透明或乳白糖浆状液体，与水任意比例混合，仍有乳白色悬浮物，經分析合于技术指标，每1公斤脲素制得2.2公斤树脂，树脂亦需要保存于 $20^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 溫度下。

(六) 用途

此树脂系做为RC-2牌号的胶合剂之用，其胶合剂之用途同RC-1牌号胶合剂。

(七) 胶压条件及試驗結果。

我們按下列条件进行試驗：

1. 硬化剂配方及用量：配方与RC-1硬化剂配方同，用量为胶的10~12%。

2. 涂胶量及胶压条件：与RC-1同。

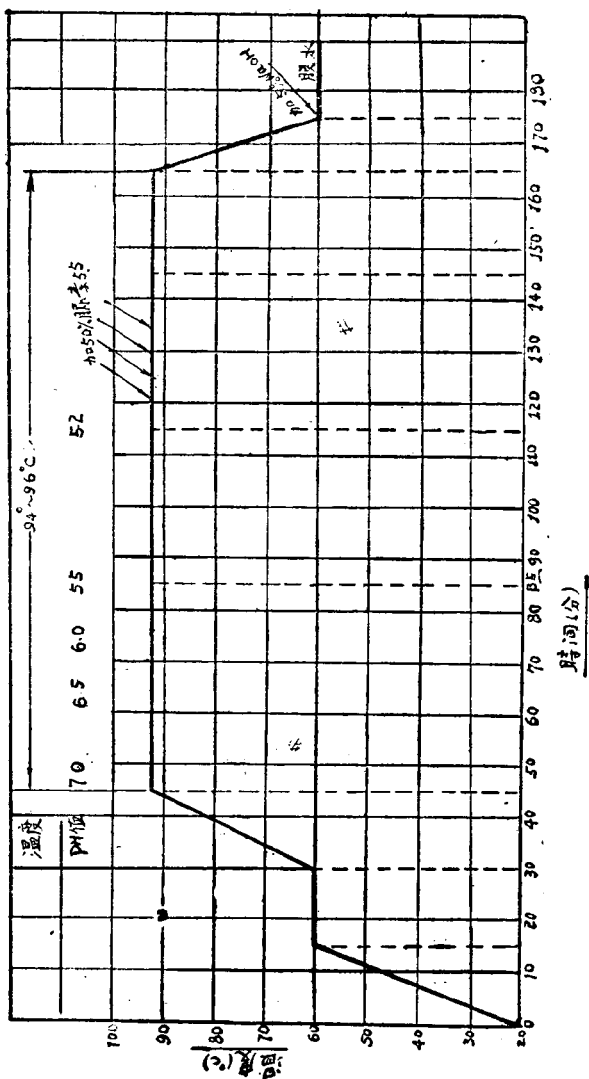


图2 温度、时间反应液PH值关系

3. 試材情况: 与 RC—1 同。

4. 試驗結果:

干狀試驗(試片含水量調整到10—12%)			
最 高	最 低	平 均	平 均 破 坏 率
48公斤/平方公分	22公斤/平方公分	30公斤/平方公分	48%

湿 狀 試 驗(試片在冷水中浸48小时)			
最 高	最 低	平 均	平 均 破 坏 率
26公斤/平方公分	19.8公斤/平方公分	21.6公斤/平方公分	12%

我們也加豆粉觀察了一下, 結果不好, 特別是湿狀試驗更差, 原因与 RC—1 同样, 我們將进一步試驗。

(1) 树脂 100份 豆粉 20 份

(2) 树脂 100份 豆粉 40 份

其結果如下:

干狀試驗(試片含水量調整到10—12%)			
最 高	最 低	平 均	平 均 破 坏 率
(1) 29.5公斤/平方公分	17公斤/平方公分	23公斤/平方公分	71%
(2) 31公斤/平方公分	16.6公斤/平方公分	23.6公斤/平方公分	38%

湿 狀 試 驗(試片在冷水中浸48小时)			
最 高	最 低	平 均	平 均 破 坏 率
(1) 19公斤/平方公分	0.4公斤/平方公分	10.8公斤/平方公分	5.2%
(2) 12公斤/平方公分	6 公斤/平方公分	9.2公斤/平方公分	3 %