

784

TQ 433-4
L31

脲醛树脂胶粘剂

李东光 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

脲醛树脂胶粘剂/李东光编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.7

ISBN 7-5025-3944-1

I. 脲… II. 李… III. 脲醛树脂胶粘剂-基本知识 IV. TQ433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 042531 号

脲醛树脂胶粘剂

李东光 编著

责任编辑: 徐 蔓 王秀鸾

责任校对: 陶燕华

封面设计: 张 昊

*

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

北京云浩印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 18¼ 字数 502 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3944-1/TQ·1553

定 价: 40.00 元

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

前 言

脲醛树脂胶粘剂主要用作木材胶粘剂。我国是少林的国家，木材供需间存在较大的矛盾，解决这一矛盾的重要途径是大力发展以人造板为中心的木材综合利用，而人造板的生产又与胶粘剂密切相关。用脲醛树脂胶生产 1 m^3 刨花板，可以代替 3.1 m^3 原木制成的板材。由此可见，胶粘剂对提高木材利用率和促进木材综合利用有着及其重要的意义。

胶粘剂的品种很多，木材工业经常使用的胶粘剂有脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、酚醛树脂、聚醋酸乙烯酯乳液（白乳胶）、氯丁橡胶、热熔胶、丙烯酸乳液、动物胶、植物胶等等。随着我国人民生活水平的不断提高，建筑装潢、家居装饰等对人造板的需求与日俱增，而生产人造板用的胶粘剂，用量最大的是脲醛树脂，目前国内具有许多规模不一的人造板生产企业，每年耗用大量的脲醛树脂，这些企业或是自己生产，或是外购，由于脲醛树脂生产企业技术水平差距较大，使得脲醛树脂的产品质量不很稳定，尤其是解决脲醛树脂中游离醛对环境的污染问题已迫在眉睫。故此下大力解决目前脲醛树脂生产中存在的问题，提高产品质量、降低成本是科研单位和生产企业当务之急。

自《木材胶粘剂生产技术》出版后，受到读者的好评，同时提出很多问题，尤其是对脲醛树脂胶粘剂，许多读者希望能够进一步的介绍有关理论与生产的详细内容。为满足读者需要，我们编写了这本《脲醛树脂胶粘剂》，对脲醛树脂的反应机理、动力学、原料、制备工艺、制备方法、分析检验方法以及在人造板中的应用均做了较为详细的介绍，为了使读者掌握好、应用好胶粘剂，使胶粘剂达到理想的胶接强度，在第一章还介绍了木材胶粘剂的基本知识，旨在为读者提供力所能及的帮助。

在编写过程中，我们参阅了大量的国内外公开出版发行物，对每个产品的配方、制造过程均进行了仔细校对，力求配方准确、工艺完整。但由于文献来源等原因，难免会有纰漏，请读者在应用过程中注意遵循先小试再放大的原则，通过小试准确掌握制造的工艺条件，为大规模生产作好充分准备工作。

由于生产技术与应用技术发展较快，作者水平有限，书中错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者
2001.10

目 录

第一章 绪论	1
第一节 脲醛树脂概况	1
一、脲醛树脂的现状	1
二、脲醛树脂的研究进展	4
(一) 不同结构的脲醛树脂研究概况	5
(二) 应用助剂合成改性脲醛树脂	5
(三) 脲醛树脂的固化理论进展	10
(四) UF 树脂化学构造的分析	12
(五) UF 树脂的合成方法与树脂的化学构造	13
(六) 脲醛树脂的发展	14
第二节 木材胶粘剂概述	16
一、木材胶粘剂现状与发展	16
二、人造板及胶粘剂产量预测	25
三、影响木材粘接的各种因素	25
四、木材胶粘剂的选用原则	39
第二章 脲醛树脂化学	48
第一节 脲醛树脂的性质	48
一、脲醛树脂的性质	48
二、脲醛树脂的胶接性能	50
(一) 胶接质量	50
(二) 胶接的耐久性	50
(三) 胶接性能变异	59
第二节 脲醛树脂的形成机理及反应动力学	63
一、尿素与甲醛的缩合反应机理	63
(一) 碱性下反应	63
(二) 酸性下反应	64
(三) 羟甲基脲生成	65

(四) 树脂化	66
二、尿素与甲醛的反应动力学	69
(一) 尿素与甲醛的反应	69
(二) 尿素与甲醛的反应动力学	71
三、影响脲醛树脂质量的因素	75
(一) 尿素与甲醛摩尔比的影响	75
(二) 反应介质 pH 值的影响	79
(三) 反应温度和反应时间的影响	83
(四) 原材料质量的影响	85
(五) 稳定剂的影响	93
第三节 脲醛树脂的结构与形态	95
一、脲醛树脂结构的研究	95
(一) 结构研究方法	96
(二) 液相色谱的应用	97
(三) 凝胶渗透色谱 (GPC) 的应用	99
(四) 红外光谱 (IR) 的应用	103
(五) 核磁共振的应用	107
(六) 合成工艺与结构	115
(七) 结构与性能的关系	117
二、脲醛树脂的胶体理论	118
(一) 脲醛树脂的经典理论以及存在的问题	118
(二) 脲醛树脂胶体学说	120
(三) 脲醛缩合物的构型和构象	123
(四) 低摩尔比脲醛树脂胶体相的形成	125
(五) 脲醛树脂胶体学说的意义	127
第三章 脲醛树脂胶粘剂的制备	129
第一节 制备脲醛树脂的原料	129
一、主要原料	129
(一) 尿素	129
(二) 甲醛	130
(三) 脲醛预缩液	131
二、辅助原料	132
(一) 氢氧化钠	132

(二) 氨水	133
(三) 碳酸氢铵	133
(四) 三乙醇胺	134
(五) 油酸	134
(六) 甲酸	135
(七) 乙酸	136
(八) 盐酸	136
(九) 氯化铵	137
(十) 六亚甲基四胺	138
(十一) 三聚氰胺	139
(十二) 聚乙烯醇	139
(十三) 苯酚	140
第二节 制备脲醛树脂的设备	141
一、反应釜	141
二、冷凝器	146
三、真空泵	147
四、输料泵	148
五、计量罐	148
六、贮罐	148
第三节 制备工艺类型的选择	149
一、制备工艺类型	149
二、工艺条件选择	151
三、配方工艺设计	152
第四节 脲醛树脂的制备	155
一、工艺流程	155
二、液状脲醛树脂的制备	158
(一) 原料准备	158
(二) 尿素与甲醛溶液的混合	158
(三) 加成反应	158
(四) 缩聚反应	159
(五) 真空脱水	160
(六) 补加尿素进行后缩合	160
(七) 成品树脂的冷却与稳定	161

(八) 制备实例	161
三、粉状脲醛树脂的制备	178
(一) 喷雾干燥工艺	179
(二) 惰性粒子流化床工艺	182
(三) 制备实例	183
第五节 制备过程中注意事项及异常现象处理	189
一、制备过程注意事项	189
(一) 原料甲醛的质量	189
(二) 原料配比	191
(三) 反应温度	193
(四) 树脂粘度及假粘度的控制	194
(五) pH 值的控制	195
(六) 反应终点的控制	196
(七) 固体含量的影响	197
(八) 适用期的影响	197
(九) 树脂水混合性的影响	199
(十) 贮存稳定性的影响	199
(十一) 树脂沉析温度的影响	199
二、制备过程中异常现象及处理方法	200
三、树脂的凝胶与再生	203
(一) 树脂合成中凝胶点预测与控制	203
(二) 树脂凝胶的再生	205
第六节 生产过程中的“三废”治理	208
一、废气	208
二、废水	209
第四章 游离甲醛的危害与控制	212
第一节 游离甲醛的危害及释放过程	212
一、甲醛的危害	212
二、游离甲醛的产生及释放	213
(一) 反应的可逆性	214
(二) 甲醚键的形成与断裂	214
(三) 羟甲基的分解	215
第二节 游离甲醛的控制	216

一、改进脲醛树脂的合成工艺	218
(一) 降低原料甲醛与尿素的摩尔比	218
(二) 采用二次或多次缩聚工艺	226
(三) 严格控制树脂反应工艺条件	228
(四) 采用脱水工艺	229
(五) 提高加成与缩合反应的平衡常数	230
二、使用甲醛捕捉剂	233
(一) 聚乙烯醇	234
(二) 三聚氰胺	237
(三) 酚类	239
(四) 硫脲	241
(五) 甲甘	242
(六) 过硫酸盐——CMC	244
(七) 复合型游离甲醛捕捉剂	246
三、合理选用固化剂及其他助剂	248
四、对制品进行后期处理	252
五、改进人造板的制板工艺	257
第五章 改性脲醛树脂胶粘剂	262
第一节 改进脲醛树脂的耐水性	262
一、改进脲醛树脂耐水性的方法	262
二、三聚氰胺改性脲醛树脂	265
(一) 三聚氰胺改性脲醛树脂胶 (MUF) 合成工艺	266
(二) 影响 MUF 耐水性的因素	267
三、三聚氰胺-聚乙烯醇改性脲醛树脂	269
四、聚乙烯醇改性脲醛树脂	273
五、苯酚改性脲醛树脂	278
六、丙烯酸酯共聚乳液改性脲醛树脂	284
七、异氰酸酯改性脲醛树脂	285
(一) 异氰酸酯加入量对胶接强度的影响	286
(二) 表面活性剂加入量对适用期的影响	286
(三) 高含水率木材的粘接	286
八、草木灰和氧化淀粉改性脲醛树脂	287
第二节 改进脲醛树脂的耐老化性	291

一、聚乙烯醇缩甲醛改性脲醛树脂	291
(一) 改性机理	291
(二) 影响因素	292
二、聚醋酸乙烯乳液改性脲醛树脂	294
三、正丁醇改性脲醛树脂	298
(一) 改性机理	298
(二) 影响因素	298
四、杂醇油改性脲醛树脂	300
五、糠醇改性脲醛树脂	302
六、EVA-淀粉改性脲醛树脂	302
七、对甲苯磺酰胺改性脲醛树脂	304
第三节 降低脲醛树脂制造成本	305
一、面粉、淀粉增量剂	306
二、玉米蛋白增量剂	310
(一) 玉米黄浆加入量对脲醛树脂性能的影响	311
(二) 对胶合强度的影响	311
(三) 增量剂与甲醛释放量的关系	312
三、纸浆废液改性剂	312
四、泡沫脲醛树脂胶粘剂	315
五、变参数快速合成工艺	318
第六章 脲醛树脂胶粘剂的分析检验	322
第一节 原料的分析检验方法	322
一、尿素	322
(一) 尿素的质量标准	322
(二) 测定方法	322
二、甲醛	328
(一) 甲醛的质量标准	328
(二) 测定方法	328
三、脲醛预缩液	331
(一) 脲醛预缩液的质量标准	331
(二) 甲醛含量的测定	332
(三) 尿素含量的测定	333
四、氢氧化钠	334

(一) 氢氧化钠的质量标准	334
(二) 测定方法	334
五、氨水	336
(一) 氨水的质量标准	336
(二) 测定方法	336
六、三乙醇胺	338
(一) 三乙醇胺的质量标准	338
(二) 测定方法	338
七、油酸	339
(一) 油酸的质量标准	339
(二) 测定方法	339
八、甲酸	340
(一) 甲酸的质量标准	340
(二) 测定方法	340
九、冰乙酸	341
(一) 冰乙酸的质量标准	341
(二) 测定方法	341
十、氯化铵	343
(一) 氯化铵的质量标准	343
(二) 测定方法	344
十一、六亚甲基四胺	345
(一) 六亚甲基四胺的质量标准	345
(二) 测定方法	345
十二、三聚氰胺	346
(一) 三聚氰胺的质量指标	346
(二) 测定方法	347
十三、聚乙烯醇	349
(一) 聚乙烯醇的质量标准	349
(二) 测定方法	350
十四、苯酚	355
(一) 苯酚的质量标准	355
(二) 测定方法	355
第二节 脲醛树脂组成分析	357

一、脲醛树脂化学组成的测定	357
(一) 测定方法	357
(二) 计算公式	360
(三) 各化学基团含量的计算	360
二、脲醛树脂中摩尔比的测定	361
(一) 脲醛树脂中总氮量的测定	361
(二) 脲醛树脂中总甲醛量的测定	363
(三) 脲醛树脂的摩尔比计算	363
第三节 脲醛树脂成品分析检验方法	364
一、脲醛树脂的质量标准	364
二、液状脲醛树脂的分析检验	364
(一) 外观的测定	364
(二) 粘度的测定	365
(三) pH 值的测定	372
(四) 固含量的测定	373
(五) 适用期的测定	374
(六) 固化时间的测定	376
(七) 水混合性的测定	376
(八) 贮存稳定性的测定	377
(九) 树脂游离醛含量的测定	378
(十) 羟甲基含量的测定	379
(十一) 树脂沉析温度的测定	380
(十二) 树脂酸碱缓冲量的测定	380
三、固体脲醛树脂的分析检验	382
四、脲醛树脂胶粘剂性能的测定	383
第四节 胶接制品性能的测定	385
一、胶合强度的测定	385
(一) 用于木材冷压脲醛树脂胶合强度的测定	385
(二) 用于热压胶合板的脲醛树脂胶合强度的测定	386
(三) 用于刨花板的脲醛树脂胶合强度测定	388
二、板材甲醛释放量的测定	390
(一) 刨花板甲醛释放量的测定	390
(二) 胶合板甲醛释放量的测定	399

(三) 中密度纤维板甲醛释放量的测定	399
第七章 脲醛树脂胶粘剂的应用	400
第一节 脲醛树脂的使用方法	400
一、脲醛树脂的固化剂	400
(一) 固化剂的种类	400
(二) 固化剂的选择	401
二、脲醛树脂的助剂	405
(一) 填充剂	405
(二) 发泡剂	407
(三) 甲醛结合剂	407
(四) 防老化剂	407
(五) 耐水剂	408
(六) 增粘剂	408
三、胶粘剂调胶工艺	408
第二节 脲醛树脂在刨花板生产中的应用	411
一、刨花板用脲醛树脂	411
(一) 制备实例	411
(二) 刨花板用脲醛树脂胶粘剂的调制	413
二、刨花板生产工艺	413
(一) 刨花板的分类	413
(二) 刨花板的应用范围	417
(三) 刨花板的原材料	417
(四) 刨花板生产工艺	420
第三节 脲醛树脂在胶合板生产中的应用	442
一、胶合板用脲醛树脂	442
(一) 制备实例	443
(二) 胶合板用脲醛树脂的调胶	449
二、胶合板生产工艺	450
(一) 胶合板的结构	451
(二) 胶合板的品种	453
(三) 单板的制造方法和胶合板生产工艺过程	455
(四) 合板的生产	456
第四节 脲醛树脂在细木工板生产中的应用	482

一、细木工板用脲醛树脂	482
(一) 细木工板用脲醛树脂的制备	483
(二) 细木工用脲醛树脂胶粘剂的调制	485
二、细木工板生产工艺	485
(一) 细木工板常用芯子类型	485
(二) 细木工板的生产工艺	486
(三) 蜂窝结构夹心板	487
第五节 脲醛树脂在其他领域中的应用	488
一、在建材工业的应用	488
(一) 菱镁无机玻璃钢	488
(二) 镁矿板	491
(三) 改性无机玻璃钢防火装饰门	491
(四) 轻质空心砌块	492
(五) 复合磺化脲醛树脂	494
(六) 混凝土界面处理剂	498
(七) 胶瓷装饰材料	500
(八) 人造工艺彩石	501
(九) 木炭精材料	502
二、在包装材料中的应用	504
(一) 可降解的防震包装材料	504
(二) 可降解的复合材料及其餐具制品	507
三、在涂料工业中的应用	510
(一) 多彩花纹涂料	510
(二) 改性苯丙乳液瓷釉涂料	511
(三) 高固体分脲醛树脂涂料	512
(四) 仿瓷涂料	514
(五) 墙面珠钢涂料	516
(六) 合成树脂乳液外墙覆层涂料	517
(七) HD-1 膨胀型防火涂料	518
(八) 室温自干水溶性膨胀型透明防火涂料	520
四、在胶粘剂工业中的应用	522
(一) 混合胶粘剂	522
(二) 树脂衬布用粘合剂	522

(三) 改性聚乙烯醇缩甲醛	523
(四) 火柴磷面胶粘剂	524
(五) 复合地板用脲醛树脂胶	526
(六) LS-1 钙塑地板粘合剂	527
(七) 复合淀粉胶	528
(八) 乳白色速干淀粉粘合剂	530
(九) XY-4 新型玉米淀粉粘合剂	532
(十) 脲醛树脂改性玉米淀粉胶粘剂	536
五、其他应用	538
(一) 在涂附磨具中的应用	538
(二) 防潮树脂砂布中的应用	540
(三) 铸造工业中的应用	542
(四) 在油田中的应用	544
附表	547
主要参考文献	570

第一章 绪 论

第一节 脲醛树脂概况

一、脲醛树脂的现状

脲醛树脂是尿素与甲醛在催化剂（碱性催化剂或酸性催化剂）作用下，缩聚成初期脲醛树脂，然后再在固化剂或助剂作用下，形成不溶、不熔的末期树脂。

脲醛树脂（UF 树脂）于 1844 年由 B.Tollens 首次合成，1896 年前后在 C.Goldschmidt 等的研究后首次使用，1929 年 IG 公司开发了名叫 Kanrit Leim 并能在常温固化胶合木材的 UF 树脂缩合中间体，引起人们的重视。其后，UF 树脂作为制造胶合板和刨花板的胶粘剂其用途迅速扩大。正如人们所看到的，在当今世界上，脲醛树脂被广泛地用于胶接木材、制造胶合板，特别是生产各种刨花板。

我国脲醛树脂是在 1957 年开始工业性生产。1962 年成为胶合板生产的主要胶粘剂，基本上取代了血胶和豆胶。尤其进入 90 年代后，在改革开放的大政方针指引下，我国人造板工业以高出国民经济平均增长率数倍的速度迅速发展，与之配套的胶粘剂生产也得到了相应的增长，其中脲醛树脂的实物产量由 1990 年的不足几万吨增长到 2000 年的约 200 万吨，目前，由于脲醛树脂胶粘剂制造简单、使用方便、成本低廉、性能良好，已成为我国人造板生产的主要胶种，占人造板用胶量 90% 以上。

脲醛树脂胶粘剂主要用于制造人造板，而人造板主要用于家具和室内装修，游离甲醛从人造板中挥发出来的速度较慢，使室内空气中甲醛含量长期超标，对人的健康不利。高游离甲醛含量的脲醛树脂胶是造成“装修病”的主要原因，也是室内装修的主要污染

源。只有采用先进的生产工艺，降低游离甲醛含量，才能符合日益严格的环保法规要求，保障消费者身体健康。因此环保型脲醛树脂胶粘剂是脲醛树脂胶粘剂的发展方向。

游离甲醛含量一般依据国际公认的欧洲标准，即用脲醛树脂胶粘剂制成人造板后，利用钻空法测量板材中游离甲醛的含量，以此反映脲醛树脂胶粘剂游离甲醛的指标。其中，游离醛级别指标 $E_1 < 10 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ， $E_2 < 30 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ， $E_3 < 60 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ，环保型脲醛树脂胶粘剂是指 E_1 和 E_2 级脲醛树脂胶粘剂。

脲醛树脂胶粘剂主要有液体胶和粉状胶两种，液体胶浓度一般为 50%，少量为 80% 浓度的浓缩液。液体胶能耗低，价格低，但运输费用高，销售半径小，贮存时间一般为 1~2 个月；粉状胶能耗高，价格高，但运输费用低，销售半径大，贮存时间可达 2 年。

脲醛树脂胶粘剂消费主要集中在亚洲、欧洲和北美。2000 年，西欧脲醛树脂胶粘剂消费量为 200 万吨（干重，下同），中国为 100 万吨，美国为 75 万吨，印度尼西亚为 70 万吨。2000 年世界脲醛树脂胶粘剂生产能力约为 700 万吨。在发达国家，脲醛树脂胶粘剂生产厂一般独立于木材加工厂，生产专业化水平高，能力大，产品质量好。发达国家脲醛树脂胶粘剂生产比较集中，年生产能力在万吨以上的有 50 多家，约占总生产能力的 90% 以上。此外，胶粘剂厂有一套行之有效的售后服务体系，即工厂必须根据每个用户的要求来配制不同的胶粘剂，用户购置后即可直接使用。胶粘剂专家定期走访用户，或随热压机取样测定板材胶接性能，其目的在于向人造板厂及时提供协助或建议。制板厂质量管理员的指令和胶料专家的报告是改进胶料配方和研制新配方的基础。例如对于同样生产中密度纤维板的不同客户，由于各自使用的原料种类不同，或针叶材与阔叶材的比例不同，为了都能生产出相同质量的中密度纤维板，他们所采用的胶粘剂在性能上应略有差异。胶粘剂专家对用户的定期回访，将有助于针对性地完善和改进胶粘剂配方。实践证明，这套体系是行之有效的，它保证了胶粘剂生产的活力。目前发达国家主要使用 E_1 级产品， E_2 级产品也有一定用量。