

合成树脂与塑料工艺丛书

第五册

氨基塑料 (一)

徐承善 王兴生 合編

化学工业出版社

合成树脂与塑料工艺丛书

第 五 册

氨基塑料

(一)

徐承善 王兴生 合編

化学工业出版社

为配合塑料工业的发展，我社陆续出版一套“合成树脂与塑料工艺丛书”。在这套丛书中，分别介绍各种树脂和塑料的工艺制造过程，所用原料及产品的性能和用途，供一般工程技术人员参考，并供管理人员和具有一定水平的工人阅读。

本书详细地介绍了脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂的形成机理，压塑料的生产工艺过程、性能和用途以及由醇酸性的脲-甲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂制成各种优质的涂料。

合成树脂与塑料工艺丛书

第五册

氨基塑料(一)

徐承善 王兴生 合编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘1/32 1959年9月第1版

印张：2³⁰/32 1959年9月第1版第1次印刷

字数：63千字 印数：1—3000

定价：(10)0.40元 书号：15063·0530

序言	5
第一章 緒言	6
第二章 最初縮合物及樹脂的反應机理	8
脲和甲醛最初縮合物的形成机理	9
脲-甲醛樹脂的形成机理	13
三聚氰胺-甲醛最初縮合物及樹脂形成的机理	19
第三章 壓塑料	26
壓塑料及壓制品的性能和用途	27
壓塑料的一般制法	29
I 樹脂的製備	30
II 捏合	34
III 乾燥	35
IV 球磨和着色	38
V 成品檢驗	41
VI 混合和包裝	45
壓塑料在壓制過程中的注意事項	47
脲-甲醛壓塑料的生產工藝	51
脲-三聚氰胺-甲醛壓塑料的生產工藝	55
三聚氰胺-甲醛壓塑料的生產工藝	55
第四章 裝飾板	56
裝飾板的性能和用途	57
裝飾板的生產工藝	60
樹脂的製備	60
紙的浸漬與乾燥	63
層迭與壓制	68
加工與施工技術	69
第五章 塗料	71
塗料的性能和用途	71

醇改性脲-甲醛树脂	72
醚化反应及醚化合物之性能	72
丁醇改性脲-甲醛树脂反应机理	74
丁醇改性脲-甲醛树脂的制备	75
醇改性三聚氰胺-甲醛树脂	79
醚化反应及醚化合物的性能	79
丁醇改性三聚氰胺-甲醛树脂反应机理	80
丁醇改性三聚氰胺-甲醛树脂的制备	82
树脂作为涂料的应用	84
油改性醇酸树脂	89
1. 干性油改性的醇酸树脂的性能及制法	90
2. 不干性油改性的醇酸树脂的性能及制法	92

序 言

氨基塑料系塑料工业中最经济而又美观的品种之一，它不但能制成各式各样便宜美观的日用品，而且还能制成各种工业制品，如电器照明零件、机器制造零件、装饰板、涂料等。所以各国生产这类塑料的产量逐年增加，例如美国在1945年生产37500吨，到1956年已达156000吨。我国氨基塑料于解放后才得到发展，目前有关单位已进行这方面的研究和生产工作。现仅将我们几年来在研究工作和学习中的体会总结出来，希读者不吝指教，借资修正。

在编写本书的过程中曾引用先辈们所发表的文献，特此致谢。

徐承善、王兴生

1959.4于北京

第一章 緒 言

氨基塑料是用具有氨基 ($-\text{NH}_2$) 的有机化合物与醛类 (主要是甲醛) 或其他有机化合物經縮聚反应而制得的一种树脂为基础的产物。因此人們命名該类树脂或用其所制得的塑料为氨基树脂或氨基塑料。但是, 用来制备这类塑料而具有氨基的有机化合物主要是: 脲 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$)、硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)、二氰二胺 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$)、乙烯脲 ($\text{C}_2\text{N}_2\text{OH}_2$) 以及苯胺等。而其中应用最广, 用量最大者首推脲、次为三聚氰胺。关于苯胺-甲醛树脂在机理及物性等方面与上述原料所制者仍有基本的区别, 有人已認為这种树脂及塑料可不列于氨基塑料类。因此, 我們对于苯胺-甲醛树脂及其塑料方面的介紹从略。

氨基塑料总的发展已有卅余年的历史, 此仅指以脲为原料的氨基塑料而言, 而以其他原料为基础者仅在近十年左右才得到发展, 如三聚氰胺、乙烯脲等。

脲-甲醛树脂早在 1920 年以前就曾被人們制得。由于它的最終产物系无色透明具有不溶不熔性, 所以引起了人們极大的兴趣。在 1920—1930 年曾有人企图利用这种純树脂来制造“有机玻璃”, 1926 年首先由英国一塑料公司生产了这种“有机玻璃”, 并出现在欧洲市场上。但是由于它的耐水性能差, 日久产品表面逐渐地呈現裂紋繼而破裂。虽然許多学者力求改善这种缺陷, 但終不能得到完滿結果; 因此人們逐渐改变了主意用脲-甲醛树脂来制备其他产品了 (例如胶合剂、涂料、压塑粉等)。这些产品于 1930 年后首先在欧洲市场出現, 例如德国法本工厂于 1935 年制得了木材胶合用的脲-甲醛胶合剂 (商品牌号是 Kuarit W) 和压塑粉 (Pollopass)。苏联于 1935 年由

Г.С. 彼得洛夫; А.А. 万瑞德及其同事亦开始了氨基塑料的研究, 并在他們研究的基础上生产了这类塑料。

氨基塑料由于采用极廉价的二氧化碳、氨、甲醇等所制得的尿、三聚氰胺、甲醛等等为原料, 因此成本低廉, 而且这类塑料制备程序不繁杂, 它是塑固性塑料中生产量最大应用最广的品种。氨基塑料可制成如下的产品: 压塑粉、胶合剂(木材、輕金属壳模、石膏塑制品中)、层压塑料(裝飾板、玻璃鋼)、微孔塑料、涂料、纖維处理剂(紡織物: 紙張、皮革)以及織物印花涂料等, 因此, 被广泛采用于航空、汽車、电器、木材、紡織、造紙、矿山、冶金、鐵道、卫生以及民用等工业中, 并为这些工业的发展創造了有利的条件。因此, 第二次世界大战后各国相繼地大量生产, 其产量逐年增加, 例如日本战后的氨基塑料已跃升为該国塑料总产量的第二位。現仅列举美、日两国近年来氨基塑料生产情况如下表: (单位: 吨)

年	美 国	日 本	年	美 国	日 本
1945	37,500	—	1952	109,000	13,297
1946	44,650	—	1953	121,000	20,057
1947	50,000	915	1954	115,000	31,300
1948	67,000	1,600	1955	138,000	33,000
1949	57,900	2,609	1956	156,000	35,000
1950	95,500	6,838	1957		37,000
1951	114,500	10,993			

由于我国社会主义建設的飞速发展, 国民經济各个部門对氨基塑料的需要感到日漸迫切。因此, 氨基塑料的研究及其生产在我国必将迅速地发展。北京化工研究院在几年前就已較全面的着手这类塑料的研究工作, 并已有十几种产品先后投入中間試驗及生产, 我国許多工厂也先后生产了这类塑料的一些品种供有关部門使用并取得了一定的效果。

氨基塑料虽然由上述几种原料为基础而制成（指含有氨基化合物与甲醛而言），但因其性能在某方面有些不足，因此在美国曾经有人预测这类塑料，今后在生产水平、技术水平以及品种的发展上受到一定的限制。我们认为这种看法已经被近几年来高分子化学飞速发展的事实所证实是不正确的。显然地，在生产技术上有人正在从事连续化自动化的研究工作，由于采用共缩聚的办法及其他有机化合物在品种上更是日新月异的出现并生产了新型的氨基塑料品种。这样不仅提高了原有品种的物理机械和化学性能，并且为氨基塑料的发展开辟了新的领域，更加扩大了它的使用范围。所以我们认为氨基塑料的发展在热固性塑料中无论在产量以及品种上仍然是很有发展前途的，在工艺方面有許多新颖的方法有待改进和研究。

第二章 最初缩合物及树脂的反应机理

到目前为止，广泛用于研究和生产的氨基树脂及其塑料所含的氨基化合物主要是脲、乙烯脲和三聚氰胺，其他原料主要是甲醛。因此若以原料来分类，氨基树脂可分为四类：

- I. 脲-甲醛树脂；
- II. 脲-三聚氰胺-甲醛树脂；
- III. 三聚氰胺-甲醛树脂；
- IV. 乙烯脲-甲醛树脂。

至于硫脲、二氰二胺以及其他有机化合物仅采用少量或多量与上述原料进行共缩聚反应而制得一种树脂产物。借助这些化合物以改进上列树脂的物理和化学性能。关于这方面的反应机理研究工作以脲-甲醛树脂及脲-三聚氰胺-甲醛树脂叙述最多。本章仅着重介绍这两种树脂的反应机理，有助于读者了解

以后各个产品在研究及試制中各因素选择的理論依据。俾能更深刻的体会和掌握生产中的关键問題。

根据近代的高分子形成理論：認為这类热固性树脂形成最終的不溶不熔性产物是一种极复杂的三度空間的网状結構，而其真实結構及其最終形成机理如同酚醛一样至今尚不明确；因此氨基树脂形成机理的研究工作仅限于最初縮合物及一定分子量的树脂产物。至目前为止，人們主要进行脲和甲醛，三聚氰胺和甲醛树脂形成机理的研究工作。对于最初縮合物及低分子产物的形成机理基本上都取得了一致的见解，但是，对于这些产物繼續进行縮聚反应而形成最終产物的机理至今尚未得出一公認的結論。

根据許多学者研究結果証明，最初縮合物及树脂的形成主要有以下五个因素：

1. 各組份（原料）的分子比；
2. 反应介质的pH值；
3. 反应溶液的浓度；
4. 反应溫度；
5. 反应時間。

而其中最主要者为前两个因素，因为它们能使最初縮合物及树脂形成不同的結構，因而对于树脂产物的物理机械和化学性能有着显著的影响。后三者主要影响反应速度，与产物結構和性能无关。

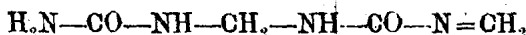
脲和甲醛最初縮合物的形成机理

脲和甲醛的最初縮合物主要是：

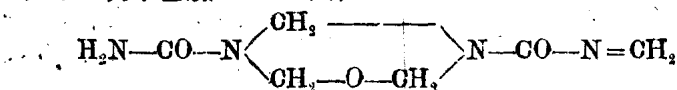
1. 一羟次甲（基）脲 $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$ ；
2. 二羟次甲（基）脲 $\text{HOCH}_2\text{HNCONHCH}_2\text{OH}$ ；
3. 次甲（基）脲化合物。

(1) 次甲(基)脲A——单体 $\text{NH}_2\text{—CO—N=CH}_2$

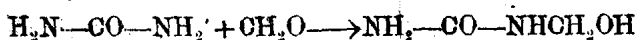
(2) 次甲(基)脲A——式聚体



(3) 次甲基脲B——单体



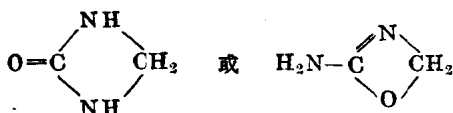
当脲和甲醛的分子比为1:1, 反应介质系中性或弱碱性($\text{pH}=7\text{—}8$)时。反应则按下列方程式进行而形成一羟次甲(基)脲。



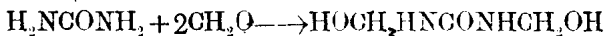
此化合物于1908年首先由德人A·英杭(Einhorn)和A·漢堡(Hamburger)所制得,他們的制法是用37.5%的甲醛液6.5毫升用滴管加入到冷混合液中(預先配制,組份为5毫升水、5克脲、0.1克氢氧化鋇),反应温度为 5°C ,反应終点控制法系用Tollen's試液(其組成是:一份(体积份)10%硝酸銀氨液和一份10%氢氧化鈉溶液的混合物。若有醛的存在則可使銀离子还原而形成金属銀沉淀并有銀鏡现象发生)。測定反应液无甲醛存在时为止,立即通入二氧化碳,使氢氧化鋇成为碳酸鋇沉淀而析出,过滤,滤液經减压脫水(在 40°C 以下)即得結晶的一羟次甲脲。用酒精再結晶可得更純之产品。此后,迪昂(Dixon)和华特(Walter)于1919年和1936年先后采用另一方法亦制得了同样的产物。

此化合物系白色固体,融点为 111°C ,溶于水及甲醇中,不溶于醚。

若脲和甲醛反应液或一羟次甲脲在酸性介质中($\text{pH}=1\text{—}5$),則可形成的化合物为次甲(基)脲A——单体和次甲(基)脲A——式聚体。前者早于1884年已被霍尔泽(Holzer)所証明,它的結構系呈环状化合物。



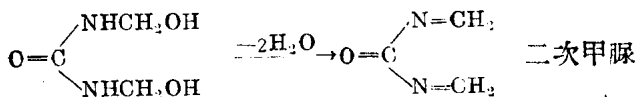
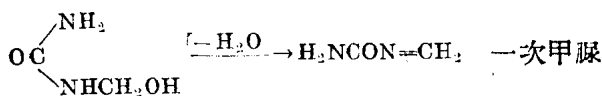
当脲和甲醛分子比为1:2, 反应介质呈中性和弱碱性(pH=7—8)时, 反应按下列方程式进行而形成二羟次甲(基)脲。



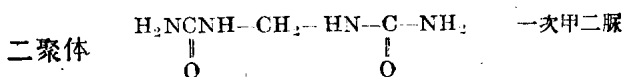
该化合物亦为A. 英杭和A. 藻比尔格用类似方法而制得。将10克脲加入到含有0.4克氢氧化鋁的26.7克的甲醛(37.3%)液中, 温度保持在25—30°C, 以Tollen's试剂控制反应终点, 待达到终点后继续10余分钟, 立即通入二氧化碳中和氢氧化鋁, 但勿先分离碳酸鋁, 直接将反应液置入干燥器中干燥, 干燥后之混合物溶于80%酒精液中。过滤, 即得粗二羟次甲(基)脲, 再经无水酒精再结晶, 即得一种微小的棱形结晶, 熔点为121—126°C, 易溶于水、甲醇、乙醇中而不溶于醚及其他溶剂中。

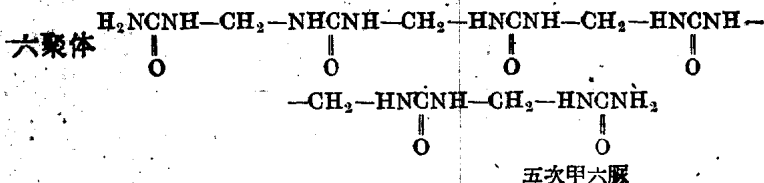
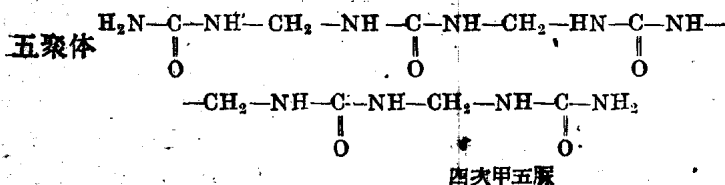
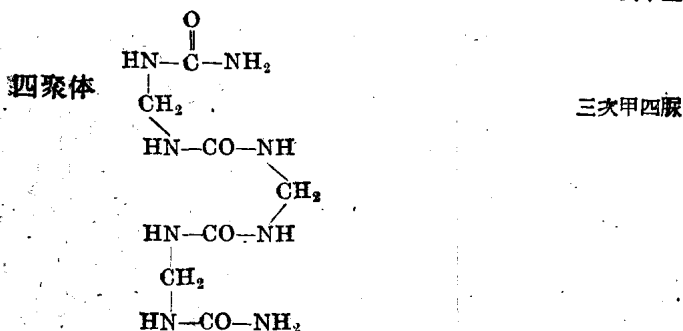
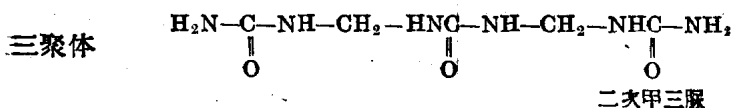
若脲和甲醛反应液或二羟次甲(基)脲在酸性(pH<5)介质存在下所形成的化合物为次甲(基)脲B—单体(结构式见前)。

若一羟次甲脲或二羟次甲脲加热至100°C以上时, 则该化合物同样地可以逸出水而变为不溶于水和难熔融的次甲(基)脲化合物:



当脲和甲醛的分子比为1:2, 反应介质为强酸性(pH<1)时, 则生成如下之聚合体:





关于更高的聚合体至今尚未有人制得。

綜上所述，关于工业上具有立用价值的脲和甲醚的最初縮合物是一羟次甲(基)脲和二羟次甲(基)脲。然而仅用一羟次甲脲是没有实际意义的，因为仅用它不能制得树脂产物，显然地二羟次甲脲具有工业上的实用价值。但是在工业上所采用的配方中脲和甲醚的分子比往往系在1:1.5—1:2.5之間。因此实际工业产品中系一羟次甲脲和二羟次甲脲的混合物繼而形成的树脂产物。在工业上制备脲-甲醛树脂产物应竭力避免有次甲(基)脲及聚次甲脲的形成，因为它们不仅影响树脂的透明性并且降

低塑料制品的机械性能。

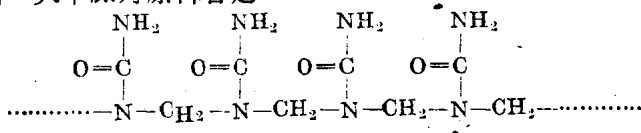
脲-甲醛树脂的形成机理

关于脲和甲醛形成高分子物质(树脂产物)的机理研究, 虽然已有20余年的历史。但是, 主要系采用上述最初缩合产物为原料, 在各种不同pH值、反应温度, 浓度、时间的条件下进行研究, 由于它的反应复杂性在由低分子转变成庞大分子最后变成三度空间的网状结构的机理至今尚不明了, 亦未得出一公认之推论, 至目前为止, 它形成树脂化产物的机理方面大约可分为三种学说, 兹分别介绍如下:

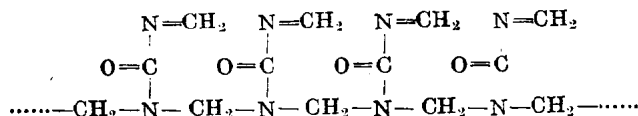
最初观点的代表者为H. 什埃布伯 (Schreibler); F. 特罗斯勒 (Trostler) 和E. 斯霍尔 (Scholz) (1931年), 他们认为形成脲-甲醛树脂的最初过程是借助形成次甲脲的中间阶段而发生的。这种次甲脲是一种不饱和的化合物并有聚合作用的能力。因此他们用一羟次甲脲在盐酸的存在下制得了次甲脲化合物, 然后再与醋酸作用而制得了两种聚合物: 即可溶于冰醋酸的聚合物 $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N}=\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ 和不溶于冰醋酸的聚合物 $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N}=\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

因此, 他们认为次甲脲具有聚合作用, 因而树脂的结构应如下所示:

由一次甲脲为原料者是

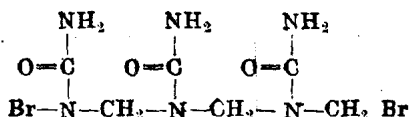


自二次甲脲为原料者是



他们为了证明次甲脲有双键的存在曾采用溴化法溴化反应

产物，按照参加化合物的溴量计算，证明有一种三聚次甲脒的结构：



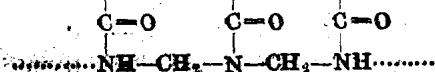
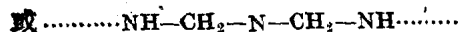
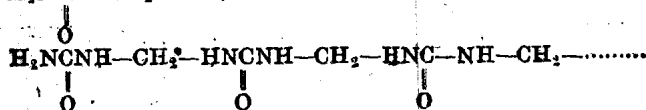
后来许多学者认为这些工作并不能证明有双键的存在以及树脂化反应是一种聚合反应。

1931—1936年间出现了第二种学说，这种观点的代表者系G. 华特(Walter)及其同事，他们用二脒次甲脒为原料进行树脂化反应时用测定反应过程中逸出的甲醛和水量的方法来确定树脂产物的结构。

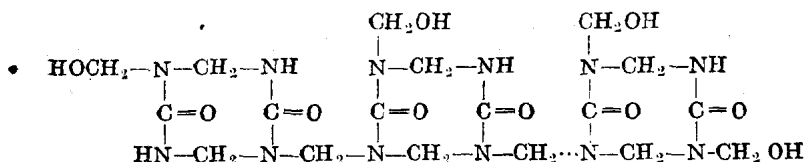
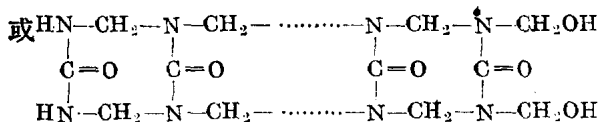
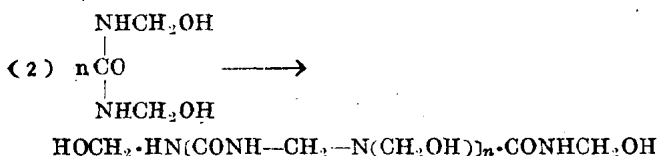
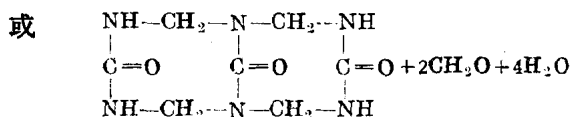
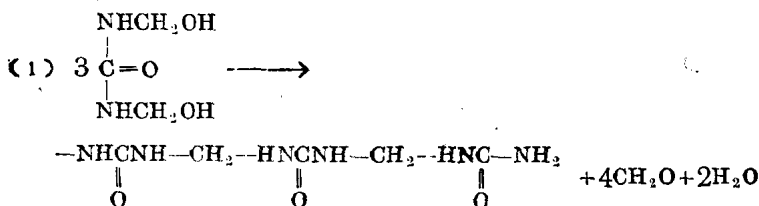
当无催化剂存在时经分析结果证明：每分子二脒次甲脒在缩合时能逸出一分子水和半分子甲醛，这时之产物证实是 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ 。

当有催化剂存在时经多次试验证明：每分子二脒次甲脒所逸出的甲醛为0.15—0.47分子，水为1.31—1.86分子。他们亦计算出理论含量并加以比较，这种核算的结果证明由一脒次甲脒或二脒次甲脒形成高分子化合物是与形成直链或环链结构是一致的，并且分子中的一 CH_2OH 基相互间和第二胺基继续相互作用而能生成网状结构。因此他们认为树脂产物的结构式如下所示：

1. 由一脒次甲脒为原料所形成的直链和环链的分子结构。

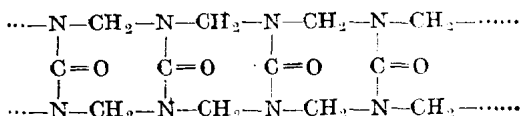


2. 由二羟次甲脒为原料所形成的直链和环链的分子结构。

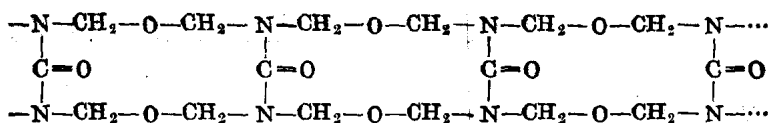


后来，维特又曾证明了树脂不仅系各种具有次甲脒的聚体，而且在分子中尚含有较多的 $\text{---CH}_2\text{OH}$ 基以及醚键的存在 ($\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---}$)；按照这种推论其树脂结构亦可示意如下：

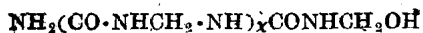
环状结构：



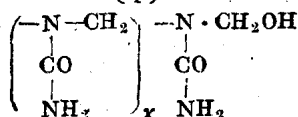
含有醚键结构：



最近一种新的机理是以 C. S. 瑪尔维尔及其同事为代表 (1946年), 他們認為当一羟次甲脒和二羟次甲脒繼續进行縮聚反应时能逸出甲醛和水, 并且亦同意許多学者所証明的可生成以下两种不同结构的直鏈分子(例如 I 和 II 式)以及



(I)

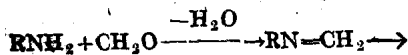


(II)

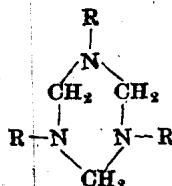
这两种结构分子若繼續与甲醛反应而生成网状结构, 这种结构已为最后产物之性能所証实。

为此, 他們認為若脒, 甲醛反应系导致至 I 式结构时, 那么他們認為可以設想一种对称的取代二羟基脒(如 RHNCONHR); R = 烃基, CH_3^- , C_2H_5^- , ……等)亦能与甲醛反应生成一种直鏈的高分子化合物; 若反应系导致至 II 式结构的话, 那么可以設想一种不对称的取代二羟基脒也能够与甲醛生成直鏈的高分子化合物。确实, 至今还未以此两种化合物而制得高分子化合物。

我們已知第一胺基化合物与甲醛能形成羟次甲基化合物和次甲基二胺化合物; 但这种反应一般地是形成次甲基亚胺化合物, 这种亚胺化合物立刻聚合而形成环状的三聚物即三次甲基三胺化合物(III)如下例方程式所示:



次甲基亚胺



(III)

因此, C. S. 瑪尔维尔 (Marvel) 及其同事認為脒和甲醛反