

脲醛树脂及其应用

雷隆和 编著

四川省林产工业公司
林产工业情报四川分站

前 言

根据我省木材综合利用发展规划，人造板工业将有一个大幅度的增长。胶粘剂的制备乃是发展人造板生产的重要环节，而脲醛树脂是目前用量最大的木材胶粘剂之一。鉴于有关脲醛树脂胶粘剂方面的系统技术资料比较缺乏，为满足从事人造板工业的科技人员和职工的迫切要求，我们组织编印了本技术资料。

《脲醛树脂及其应用》主要论述脲醛树脂的反应机理、制备工艺、使用方法及原辅材料和树脂产品的分析、检验。概略地介绍了国内外有关科学家的研究成果和先进科技信息。

本资料供从事人造板和脲醛树脂生产的技术人员和职工参阅，也可作科研、教学参考。本技术资料，由四川省林业科学研究所雷隆和同志编写，经四川省林产工业公司和林产工业情报四川分站邀请诸有谦、郎成吉、廖权、李正智、田贻谋、许英、高震、罗天蓉等同志组成编审小组审阅。

本资料在编著和出版过程中承蒙国内人造板工业方面的许多同行大力支持和帮助，特在此表示诚挚的谢意。

由于编审时间仓促，编者水平有限，经验不足，难免有错误和不当之处，敬请批评指正。

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 脲醛树脂的反应机理	(8)
第一节 脲素和甲醛的结构特点及其性能	(8)
一、脲素	(8)
二、甲醛	(12)
第二节 脲醛树脂化学反应特点	(17)
第三节 反应过程中PH值的变化	(19)
一、不同条件下PH值的变化状态	(20)
二、有关科学家的研究及其见解	(29)
第四节 羟甲基化(即加成)反应	(33)
一、羟甲基化反应的速度常数	(36)
二、羟甲基化反应的研究	(41)
(一)德容(De Jong)等的研究	(41)
(二)中性反应的机理	(48)
三、羟甲基化合物的结构和形成多羟甲基脲的探讨	(49)
第五节 缩聚反应	(51)
一、在酸性条件下羟甲基脲的缩聚反应	(52)
(一)反应速度	(52)
(二)反应机理	(57)
(三)羟甲基化反应和次甲基化反应与PH值的依 赖关系及反应的控制	(60)

二、在酸性条件下脲素和甲醛的缩聚反应·····	(61)
三、次甲基脲缩聚物的分解·····	(67)
四、在碱性条件下的缩聚反应·····	(67)
第六节 初期缩聚物的结构和树脂的形成·····	(70)
一、次甲基亚氨结构的聚合学说·····	(70)
二、链状结构学说·····	(74)
三、枝链结构学说及其实验依据·····	(78)
四、由粘度法推断的结构·····	(80)
五、近年来的研究发展·····	(89)
六、丙阶树脂的状态·····	(103)
第三章 脲醛树脂胶粘剂的制备及其应用 ·····	(111)
第一节 制备胶粘剂缩聚物的机理·····	(112)
第二节 脲醛树脂的固化及固化剂·····	(119)
第三节 脲醛树脂的增量与填充·····	(129)
第四节 脲醛树脂胶粘剂及其制品游离醛气味的消除·····	(141)
第五节 改性脲醛树脂胶粘剂·····	(148)
一、改善耐老化性能·····	(148)
二、提高抗水性·····	(151)
三、增加贮存稳定性·····	(155)
四、延长生活力、缩短固化时间·····	(156)
五、赋予预压性能·····	(159)
六、适应高含水率单板·····	(162)
七、赋予抗菌腐及滞火性能·····	(164)
第六节 各种脲醛树脂胶粘剂制备实例·····	(166)

一、胶合板用胶粘剂的制备	(166)
(一)浓缩脲醛树脂	(166)
(二)未浓缩脲醛树脂	(169)
(三)预压型脲醛树脂	(172)
(四)低克分子比脲醛树脂	(174)
(五)拼缝胶	(177)
(六)泡沫胶	(178)
二、刨花板用脲醛树脂胶粘剂	(180)
三、家具及层积材冷压脲醛树脂	(183)
四、碱性可固化的脲醛树脂	(187)
五、糖醛型脲醛树脂	(191)
六、反应终点的控制	(194)
第七节 脲醛树脂胶粘剂在人造板生产中的使用方法	(196)
一、调胶	(196)
二、施胶	(201)
三、陈化	(202)
四、粘合工艺	(203)
五、脲醛树脂凝胶的再生使用	(206)
第四章 脲醛树脂的其它应用	(219)
第一节 脲醛塑料粉	(219)
一、脲醛塑料粉的生产工艺	(219)
二、初期缩聚物的制备	(220)
三、混合及熟化	(222)
四、干燥	(222)

五、粉碎、筛分及各种助剂的添加	(224)
六 各种因素对可塑性的影响	(226)
(一)羟甲基及次甲基量对流动性的影响	(227)
(二)纸浆加入量	(228)
(三)模塑成型温度	(229)
(四)含水率	(230)
七、实例	(231)
第二节 纤维和纸张加工用的脲醛树脂	(233)
一、纤维加工的机理及树脂的制备	(233)
二、纸张加工用的脲醛树脂	(238)
(一)阳离子型树脂	(239)
(二)阴离子型树脂	(242)
第三节 涂料用脲醛树脂	(243)
第四节 迟效性肥料	(246)
第五章 原料及成品分析	(249)
第一节 化工原料质量指标及分析方法	
一、甲醛	(249)
(一)质量指标	(249)
(二)分析方法	(249)
1. 甲醛含量分析	(249)
(1) 比色法	(249)
(2) 亚硫酸钠法	(251)
(3) 过氧化氢法	(253)
(4) 碘法	(253)
(5) 氯化铵法	(254)

(6) 蔡斯勒试剂法	(256)
(7) 氰化钾法	(256)
(8) 盐酸羟胺法	(258)
(9) 双5—二甲基—二氢—间苯二酚法	(259)
(10) 化学分析方法的选择	(260)
(11) 测定比重计算甲醛含量	(264)
2. 甲醇含量测定	(270)
3. 酸量的测定	(271)
4. 铁含量的测定	(271)
5. 矿物质含量	(273)
二、脲素	(273)
(一) 质量指标	(273)
(二) 质量分析方法	(274)
1. 脲素含量分析	(274)
2. 缩二脲含量	(278)
3. 硫酸盐	(281)
三、烧碱	(282)
(一) 质量指标	(282)
(二) 质量分析方法	(282)
1. 试样溶液的配制	(282)
2. 氢氧化钠含量	(283)
3. 碳酸钠含量	(284)
4. 氯化钠含量	(285)
5. 三氧化二铁	(286)
四、氨水	(287)
(一) 质量指标	(287)

(二)氨含量测定方法	(288)
五、六次甲基四胺	(289)
(一)质量指标	(289)
(二)测定方法	(289)
1.六次甲基四胺含量	(289)
2.水份含量	(290)
3.灰份	(291)
4.不挥发物	(291)
六、氯化铵	(292)
(一)质量指标	(292)
(二)氯化铵含量的测定	(292)
第二节 脲醛树脂成品分析	(293)
一、外观	(293)
二、PH值	(293)
三、比重	(294)
四、粘度	(295)
五、不挥发物含量	(298)
六、树脂固化时间	(299)
七、游离醛	(299)
八、羟甲基、亚甲基的测定	(302)
附录一	(304)
一、脲醛树脂贮存稳定性的测定	(304)
二、脲醛树脂粘合剂的生活力	(306)
三、溶水倍数	(307)
四、树脂固化时游离甲醛释放量的测定	(307)
五、胶合板用脲醛树脂胶粘剂容许陈化时间的测	

定	(308)
六、脲醛树脂胶粘剂预压性能的测定	(308)
七、成品胶合板中甲醛释放量的测定 (干燥瓶 法)	(309)
八、刨花板中游离醛含量的测定	(310)
附录二、脲醛树脂胶粘剂常用生产设备简介	(312)

第一章 概 论

氨基树脂是热固性合成树脂中比较重要的一大类，而脲醛树脂则是目前用量最大的氨基树脂之一。它是由脲素与甲醛在催化剂和一定的反应条件下缩聚而成，使用时，借助于固化剂或固化剂和热能的作用，使树脂从可溶状态转化成不可逆的不溶不熔状态。当作为热固性胶粘剂、脲醛塑料粉或层积制品时，通常是借助于加热及固化剂使脲醛树脂转变成不溶不熔的形式；作冷固性胶粘剂时，则是通过酸性催化作用，在常温实现固化。

脲醛树脂具有悠久的历史，早在1884年，霍尔策（Hölzer⁽¹⁾）从脲素与甲醛反应得到的缩聚产物中分离出次甲基脲时，就引起了科学家们的注意。1896年，戈尔德施米特（C. Goldschmidt）即已开始进行脲醛树脂生成机理的研究⁽²⁾。接着，艾因霍恩（Einhorn）和汉堡格（Hamburger）⁽³⁾在1908年分离并鉴别出脲醛的加成反应生成物，如：一羟甲基脲和二羟甲基脲等初期产物。但是，直到1918年，约翰（John）专利的发表⁽⁴⁾才激发起工业上的兴趣。他用脲素与过量的工业甲醛通过加热反应，制成树脂状物质，并提出将所得到的粘稠溶液，用于织物浸渍和作胶粘剂等方面。

在1920年至1924年之间，波拉克（Pollak）和里佩尔（Ripper）⁽⁵⁾在澳大利亚，戈尔德施米特和诺伊斯（Neuss）⁽⁶⁾在德国先后获得了一系列的专利，揭示出许多树脂形成过程中的控制因素。波拉克⁽⁷⁾的研究，主要

集中于研制适宜于作“有机玻璃”的液状树脂的浇注及其固化，即没有填充剂(如：纤维素等)的脲醛塑料粉。当时他研究的这种材料具有透明的特点，但非常脆、耐水性差、收缩性也大，所以，没有多大的实用价值。与此同时，戈尔德施米特和诺伊斯则明确地指出了生产脲醛塑料粉的可能性。埃利斯(Ellis)(8)在美国也进行了类似的研究。1924年，英国的不列颠赛里德斯(British Cyanides)有限公司(后来改名为英国工业塑料有限公司)已着手硫脲的研究，该公司的罗西特(Rossiter)(9)研制出几种硫脲衍生物，并得到了它们与甲醛的反应产物，他得到的第一个有实用价值的成果，是脲素与硫脲以相同的克分子比与甲醛缩聚生成的化合物。采用填充剂的脲醛塑料粉，在1926年首先由英国不列颠西里德斯有限公司制造出来。此后，很快地就有其他脲素—硫脲—甲醛树脂塑料粉问世。

脲醛树脂塑料粉的生产，在美国开始于1929年。由托列顿斯卡尔(Toledo Scale)公司〔后来叫做普拉斯坤(Plaskon)责任有限公司〕和树脂产品及化学有限公司引进专利，并作了许多改进，使其尺寸稳定性、强度、韧性、耐水性和耐老化性有所提高。而且，可以制成任意染色的模塑制品，成为较大的塑料粉工业而得到发展。其产品多种多样，被应用于很多工业部门。由于原料易得、价格便宜，第二次世界大战之后，在美、苏、日及西欧工业国家中，得到了较大的发展，被广泛地用于无线电路板、电器零件、餐具、玩具和日用品等方面，成为与人们日常生活密切相关的工业材料。

脲醛树脂发展初期，主要作为塑料粉，随后又广泛地应

用于胶粘剂、纸张处理、纤维处理、涂料、迟效性肥料等很多方面。

脲醛树脂作为胶粘剂使用，开始于1929年，当时，德意志I.G.染料公司的法贝尼杜斯特里（I.G. Farbenindustrie）把脲素和甲醛的初期缩聚物，在室温下用铵盐使其固化，得到了第一项作为木材胶粘剂的专利^{〔10〕}，最初的商品名称叫做“Kaurit Leim”。在第二次世界大战期间，作为飞机、船舶等军用胶合板的胶粘剂，在美国、德国、日本等国得到了迅速的发展。目前，胶粘剂已成为脲醛树脂的主要用途之一，全世界年耗量已达340多万吨（固体）^{〔11〕}，占木材胶粘剂的60%以上。如日本1979年胶粘剂年产量达72.6万吨，其中，脲醛树脂胶粘剂44.2万吨，为该国胶粘剂总量的60%^{〔12〕}。苏联，七十年代中期，脲醛树脂胶粘剂在木材加工工业中，占各类胶粘剂总量的90%^{〔13〕}。我国脲醛树脂胶粘剂，五十年代开始研制，六十年代即已迅速普及，七十年代中期年耗量约5.7万吨^{〔14〕}占木材胶粘剂的70%以上。足见脲醛树脂胶粘剂在人造板粘合中的重要性。

为了赋予脲醛树脂胶粘剂足够长的贮存期和生活力、降低游离醛、缩短固化时间以及改善粘合质量，近年来对助剂如：潜伏性固化剂、混合固化剂、增量剂、增粘剂、稳定剂、甲醛捕吸剂、延迟剂、分散剂、抗菌剂、滞火剂等作了大量的研究。而且对不同树种、不同产品及不同的生产工艺，都有相适应的树脂牌号。

目前，许多国家除高浓度的木工胶粘剂外，一般均不脱水，而以改变甲醛水溶液的含量（37~50%）来控制树脂含量。通常工业甲醛水溶液中含甲醇7—13%，以阻止甲醛在

贮存中聚合成不溶性的多聚甲醛。而且从经济角度考虑，既要提高甲醇转化率，又能在较低甲醇含量的情况下贮存时不致产生多聚甲醛，通常以脲醛预缩聚物的形式贮存或出售。所谓预缩聚物，就是在甲醛水溶液中，加入一定数量的脲素形成的溶液，一般克分子比（脲素：甲醛）为1：3.5~4.0。制备树脂时，根据需要补加一定数量的脲素，以达到要求的克分子比。据报导，当预缩聚物中含甲醛57%、脲素18%和水25%， $\text{PH} = 8.3$ 时，最为稳定。采用预缩聚物后，生产效率还可提高。

在树脂制备过程中，控制反应条件的设备也发展很快，许多厂商不仅对反应温度及溶液 PH 值能连续自动测定，而且连树脂的分子量都能自动测定〔如：西德的比松(BASF)公司〕。随着控制仪表的自动化，对于保证树脂产品的质量有很大的作用。

在树脂的制备工艺方面，目前绝大多数厂商仍然是采用传统的生产工艺，即第一阶段让甲醛和脲素在中性或微碱性条件下加热，进行加成反应（即羟甲基化）。第二阶段在 $\text{PH} = 4.5—6.0$ 的微酸性条件下进行缩聚，到终点后进行中和。多数是在反应克分子比、催化剂、加料方式或助剂的添加等方面进行变化，这种工艺过程中，反应液的 PH 值不允许低于4，否则会发生胶凝。近年来，在西德、英国、日本和我国，已先后开始按照糖醛理论，探索出一种较为新型的工艺。根据作者的试验，采用这种工艺，生产效率可大大提高，树脂固化时放出的游离醛较少、固化较快，而且节省热能，是一种大有发展前途的方法。关于这方面的研究情况，将在本书第三章中介绍。

脲醛树脂发展初期，缩聚产物在塑料粉和胶粘剂制造中的运用，是由工业甲醛的运用衍生出来的。因此，缩聚反应在含水介质中完成。后来，法贝里杜斯特里(I. G. Farbenindustrie)探索了在非水溶剂(一般为醇类)中完成缩聚的影响因素，并发表了一系列专利⁽¹⁵⁾，用得到的树脂作为烤漆的基料。关于这类涂料，后来霍金斯(Hodgins)⁽¹⁶⁾也进行了研究。研制的脲醛树脂涂料，用酸性催化剂常温也可固化，在50~60℃则固化迅速。而且，脲醛树脂涂料比三聚氰胺树脂涂料的韧性好。但是，在高温烘烤时，易发生褪色现象，是它的不足之处。为了弥补其缺点现在多数是与三聚氰胺树脂混合使用。国内，南京林产化学工业研究所与无锡化工厂合作，研制出乙基化脲醛树脂作为涂料，效果较好。

脲醛树脂具有重要意义的进一步运用，是纤维加工，其中包括用脲醛树脂处理纤维和棉纱，以改善纺织品的抗缩性能；用脲素—三聚氰胺—甲醛共缩聚树脂浸渍纸张，制成装饰层积板，通过脲醛树脂与纸浆纤维结合提高纸张的湿强度等。关于提高纸张湿强度的可能性，早在1937年就由劳克斯(Laucks)⁽¹⁷⁾等提出来了，初期是用槽式上胶机将商品树脂浸入纸张内，但这需要增添设备，而且操作费用高。从五十年代末开始，已改进成将脲醛树脂或三聚氰胺树脂等，直接加到抄纸前的纸浆悬浮物中。这些树脂对于纤维素有很大的亲和力，并且，树脂以较少的比例保持在加工好的纸张中，结果使纸张经水泡后的抗磨、抗拉及破坏强度大大提高。

1947年，美国的罗伦和武德提出了利用脲素与甲醛反应生成的次甲基脲，作为迟效性肥料，以改善脲素施肥后流失

大的缺陷，并获得了第一项迟效性肥料的专利〔18〕。美国、日本及西欧各国先后已将这种肥料用于谷类栽培试验中。

此外，脲醛树脂还可以用于皮革加工、无机纤维的粘结、铸造车间砂芯的粘结、石墨电阻、石膏增强、泡沫结构和离子交换树脂等方面，虽然用量少，却充分体现了脲醛树脂多种用途的性能。

注译：

- (1) Tollens, B, Ber. dtsh. Chem. Ges, 17, 659 (1884)
- (2) C. Goldschmidt; Ber 29, 2438 (1896); Chem. Zeit, 21, 406 (1897)
- (3) Einhorn, A., and Hamlurger, A., Ber. dtsh. chem. Ges., 41, 24 (1908)
- (4) John, H., B.P. 151016 (1918)
- (5) Pollak, F., B.P.P. 171094/1920, 181014/1921, 193420/1922, 201906/1922 206512/1922, 213567/1923, 238904/1924, 240840/1924, 248729/1925
- (6) Goldschmidt, H, and Neuss, O., B.P.P. 187605/1921, 202651/1922, 208761/1922
- (7) F. Pollak: R.P. 181,014 (1921); 213,567 (1923)
- (8) Ellis, C., U.S.P.P. 1482357/1922; 1482358/1922; 1536881/1922; 1536882/1922
- (9) British Cyanides Co. Ltd., B.P.P. 248477/1924; 258950/1925; 266028/1925
- (10) I.G. Farbenindustrie, A.G. D.R.P. 550647/1929
- (11) CiBa-Geigy 公司根据世界80年人造板总产量推算的数据

- (12)本间义二:《接着》Vol.24, No2, 1980, P58
- (13)《Adhesives Age》Vol19, No2, P17—26; Vol 19
No3, P23~29
- (14)林业部木材综合利用展览资料(1975)
- (15)I.G.Farbenindustrie, A.G., B.PP.260253/1925
261029/1925; 262818/1925
- (16)T.S.Hodgins; Lnd.Eng.Chem., 30, 1021(1938)
- (17)American Reinforced Paper.Co., Fr.P. 821840/1937; I.F.Laucks, Inc., U.S.P. 2098082
/1934
- (18)Rohner and Wood; U.S.Pat.2415705/1947
- (19)Ciba-Geigy Co.Lta统计数据

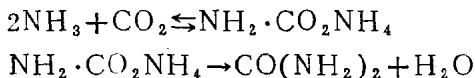
第二章 脲醛树脂的反应机理

第一节 脲素和甲醛的结构特点及其性能

在脲醛树脂制备过程中，使用的主要化工原料是脲素和甲醛。准确地了解它们的化学结构特点，对于分析它们在树脂形成过程中的变化规律，是极有用处的。

一、脲素：〔即碳酰胺(H_2NCONH_2)〕

在工业上，脲素多数是由液体二氧化碳与氨，在有银衬里的压热釜中反应而制成的。处理的温度范围是 $135^\circ \sim 200^\circ\text{C}$ ，压力为70—230个大气压。反应化合物首先得到的是氨基甲酸铵，然后分解成脲素和水：



在每一次循环中，转化率一般达到40—60%，当氨量稍微超过化学计算量时，大有提高转化率的倾向。未转化的氨基甲酸铵或氨和二氧化碳，返回到压缩器进一步循环(9)。

脲素的工业生产，其他方法包括：(1)由工业钙化氨基氰，通过用水浸提而获得氨基氰，经酸水解，使钙与硫酸生成硫酸钙沉淀(10)；(2)碳酰硫和氨或一氧化碳、硫和氨，在升高了温度和压力的条件下反应(11)。这两种方法，均具有达到工业生产的实用性。

关于脲素的结构，一般认为其分子具有(2-1)、(2-2)和(2-3)式之间的共振结构〔12〕，每个碳氮键占20%的双键，剩下60%的双键在碳氧键之间。也有人认为，脲素的共振结构重要性小，其碱度小，能成为阳离子型结构，阳离子