

木材胶粘剂化学与工艺学

【日译】A. 皮齐 主编
史广兴 孙德琦 廖敏寿 译

中国林业出版社

F222
164

木材胶粘剂化学与工艺学

[南非]A·皮齐主编

史广兴 孙振鸢 颜镇等译

中国林业出版社

WOOD ADHESIVES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

A. Pizzi

Marcel Dekker, Inc.

New York, 1983

根据美国马塞尔·戴克有限公司1983年纽约英文版译出

木材胶粘剂化学与工艺学

[南非]A·皮齐 主编

史广兴 孙振鸾 颜镇 等译

中国林业出版社出版 (北京西城区刘海胡同7号)

新华书店北京发行所发行 遵化人民印刷厂印刷

850×1168毫米32开本 12.25印张 288千字

1992年2月第一版 1992年2月第一次印刷

印数1—1300册 定价: 9.50元

ISBN7-5038-0618-4/TB·0155

内 容 简 介

该书较全面地介绍了木材工业中胶粘剂技术的最新进展，内容丰富而新颖。全书共有七章，除对常用的氨基树脂、酚醛树脂进行了详细论述外，对聚醋酸乙烯酯和异氰酸酯胶粘剂的化学及应用也作了介绍。

本书对于单宁-甲醛树脂和木质素胶粘剂的研究现状及其在木材工业中的应用前景作了较全面的论述，对于研究开发可再生资源胶粘剂有重要参考价值。

该书引用了大量实验数据，列举了许多典型胶粘剂配方，是一本既有理论又有实际应用价值的科技读物，对于从事胶粘剂和人造板生产及研究的专业人员、大专院校师生都有较大的参考价值。

译者的话

《木材胶粘剂化学与工艺学》一书是A·皮齐等六位学者整理了近数十年来发表的有关文献撰写而成的。该书全面地介绍了木材工业中胶粘剂技术的最新进展，内容包括木材工业中常用的脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂以及聚醋酸乙烯酯乳液等传统胶粘剂，以及近年来在人造板工业中引人注目的新胶种——异氰酸酯胶粘剂。单宁-甲醛树脂是作者A·皮齐的主要研究领域，书中介绍了很多关于单宁用作胶粘剂的新进展。利用木素，尤其是亚硫酸盐废液，作为刨花板胶粘剂也进行了详细论述。这些内容对于利用可再生资源制备木材工业胶粘剂的研究和开发，有重要参考价值。书中引用了大量实验数据，以实验为基础，深入论述了木材胶粘剂化学和工艺学的理论，同时还介绍了一些有实用价值的典型配方，是一本既有理论又有实用价值的科技读物，内容新颖、丰富，文字简练。对于胶粘剂领域和人造板工业中从事研究和生产的专业人员、大专院校师生有较大的参考价值。

本书共有七章。参加翻译的人员有：第1章颜镇；第2章刘瑞凤、韩桐思；第3章夏志远；第4章孙振鸢；第5章史广兴；第6章董景华；第7章李亚兰、朱家琪。最后由史广兴、孙振鸢、颜镇同志进行全面校译和统稿。

在翻译工作中得到了吕时铎研究员、季仁和高级工程师的热心帮助，在此表示衷心感谢。

由于水平所限，译文难免有错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

1989年1月

2260

序 言

木材的胶接，是木材加工工业中一项每天要做的工作。因此，木材胶粘剂已成为一个很重要的专业，具有重大的技术意义和很高的经济价值。在胶粘剂和胶接技术方面已有不少佳著问世，其中有些在叙述树脂用途时，也提一下这些树脂在木材胶接方面的应用。然而，论述在技术上和经济上具有重大价值的木材胶粘剂配方、制备及其应用技术的专著尚属罕见。愿此书能填补这项空白。这本书论述了目前使用的主要木材胶粘剂和最近及将来具有广泛应用价值的一些木材胶粘剂。在同一本书中，将单宁、木素和二异氰酸酯等作为一类新的木材胶粘剂予以详细介绍，我相信，这还是第一次。这三种胶粘剂，有的已经进入工业应用的初期阶段，已经产生并将继续产生巨大影响。为此，本书对这三种胶粘剂与常用木材胶粘剂，如酚醛和脲醛胶同等重视。还有一些木材胶粘剂在本书中没有论及，值得特别提出的是酪朊胶和豆蛋白胶，这些胶在过去曾得到广泛应用，由于本世纪三十年代引入了价廉物美的合成树脂胶，其用量已大大减少。再说，当今世界的蛋白食品十分缺乏，且有加剧之势，即使只用少量的蛋白原料做胶粘剂，也不会得到认可，因此书中没有再费篇章。

在本书出版之际，我愉快地向那些乐于助人的朋友和同事、公司和协会公开致谢！首先，我要向纽约Marcel Dekker公司的Maurits Dekker博士致谢，是他提议写这本书并促使我完成这一工作的。我还应衷心感谢Marcel Dekker公司的全体同事，在写

作各个阶段给予的支持，没有他们的帮助，这本书是不会问世的。其次，我应向这本书各章的作者致谢，他们在百忙中挤出时间来刻苦撰写。第三，我还要衷心感谢南非国家木材研究所、其它研究所、标准协会、国内外胶粘剂工业界及木材工业界的朋友和同事的帮助。最后，南非比勒陀尼亚的科学和工业研究委员会以及我的家庭，都赞成并鼓励我编纂此书，虽然他们对我帮助的方式不一、程度不等，我亦应向他们致以深切的谢意。

A·皮齐

目 录

1. 木材胶粘剂的性质和性能	John M. Dinwoodie.....	(1)
I. 引言.....		(2)
II. 木材胶粘剂的性质.....		(8)
III. 木材胶粘剂的性能.....		(13)
IV. 胶接木制品的性能.....		(17)
V. 有关标准.....		(53)
2. 氨基树脂木材胶粘剂	A. Pizzi	(61)
I. 引言.....		(62)
II. 氨基树脂化学.....		(63)
III. 木材用氨基树脂胶粘剂的应用化学和工艺学.....		(84)
3. 酚醛树脂木材胶粘剂	A. Pizzi	(114)
I. 引言.....		(115)
II. 苯酚-甲醛缩合反应化学		(116)
III. 木材用酚醛树脂胶粘剂的应用化学和工艺学.....		(158)
4. 单宁类木材胶粘剂	A. Pizzi	(195)
I. 引言.....		(196)
II. 凝缩类单宁化学.....		(197)
III. 大分子单宁化合物的反应性能.....		(213)
IV. 工业单宁胶粘剂制造化学和工艺学.....		(236)
V. 结论.....		(266)
5. 木素类木材胶粘剂	Horst H. Nimz	(272)
I. 引言.....		(272)
II. 木素固化反应的化学机理.....		(274)

III. 木素在刨花板、胶合板和纤维板胶粘剂方面的应用.....	(280)
IV. 与酚醛树脂配合使用的木素类胶粘剂.....	(297)
V. 与脲醛树脂配合使用的木素类胶粘剂.....	(307)
VI. 前景.....	(312)
6. 二异氰酸酯木材胶粘剂	K. C. Frisch和L. P. Rumao
	A. Pizzi
	(317)
I. 引言.....	(317)
II. 二异氰酸酯化学.....	(318)
III. 二异氰酸酯木材胶粘剂的制造工艺学.....	(337)
7. 聚醋酸乙烯酯木材胶粘剂	T. M. Goulding
	(349)
I. 引言.....	(350)
II. 背景.....	(350)
III. 聚醋酸乙烯酯化学.....	(351)
IV. 聚醋酸乙烯酯PVAc类胶粘剂的配制.....	(356)
V. 应用细则.....	(367)
VI. 聚醋酸乙烯酯PVAc类胶粘剂的性能.....	(375)
VII. 结论.....	(380)

1. 木材胶粘剂的性质和性能

英国建筑研究中心

John M. Dinwoodie

I. 引言

II. 木材胶粘剂的性质

A. 尿素-甲醛树脂

B. 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂

C. 苯酚-甲醛树脂

D. 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂

E. 单宁-甲醛树脂

F. 亚硫酸盐废液树脂

G. 异氰酸酯树脂

H. 交联聚醋酸乙烯酯树脂

I. 弹性体胶粘剂

J. 热塑性胶粘剂(包括非交联聚醋酸乙烯酯树脂)

K. 水泥

III. 木材胶粘剂的性能

A. 胶膜

B. 标准基材

IV. 胶接木制品的性能

A. 胶接质量

B. 胶接耐久性

C. 性能变易

D. 结论

V. 有关标准

参考文献

I. 引 言

胶粘剂的性质按化学组成或物理力学特性进行评述虽不复杂，但要定义胶粘剂的性能却有很多困难。首先，我们必须搞清楚胶粘剂“处于什么状态？”，“持续多长时间？”；其次，即使有了这些参数，我们还常常不清楚怎样表征并如何定量所指的性能；第三，也许是最重要的一点，即如何由短期的加速人工老化试验，预测长年使用时的性能变化，以及怎样确定这种预测的可靠程度。

本章对各种现用木材胶粘剂的基本化学组成和物理力学性能作了论述。将胶粘剂的质量与胶接性能分开讨论，重点说明了各种模拟长期老化情况的试验方法，以及用于胶粘剂性能预测的可靠程度；最后列出并讨论了各式各样木制品的胶接性能。

业已公认，在有文字记载的历史早期，人们就有将木块粘在一起的需要，最早用的胶粘剂是泥土和动物粪便。在以后的年代里使用了一系列天然胶粘剂，包括动物胶、酪朊和淀粉。所有这些虽然在干冷条件下性能很好，但处于恶劣条件时则耐久性很差。过去说天然胶性能不好，是在不适当条件下使用所产生的一种误解。

本世纪以来，除少数场合外，这些天然胶粘剂均被光彩夺目的合成树脂替代了。木材之间的胶接虽多数用在1939—1945年期

间发展起来的甲醛系热固性树脂，但目前日益认识到其它热固性树脂如异氰酸酯和交联聚醋酸乙烯酯的优点。看到了热塑性树脂和弹性体胶粘剂不断增长的势头。

现今广泛用于胶接木材的主要胶粘剂列于表1.1。此表大部分引自英国标准(BS)5442, 1979: 结构胶分类第三部分——木材胶粘剂，并根据不同条件下的性能分类。

II. 木材胶粘剂的性质

A. 尿素-甲醛树脂

人们看到，在本世纪三十年代初期发展起来的尿素-甲醛树脂(UF)，在当今世界上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。在许多国家里，其中包括英国，脲醛树脂几乎都被用于生产刨花板，而在另一些国家里，如挪威、瑞典和联邦德国，近75%的刨花板是用脲醛树脂胶做的。在苏联和东南亚国家，还用脲醛树脂胶生产胶合板。

脲醛树脂的基本原料是尿素和甲醛，前者是二氧化碳和氨在135—200℃和70—230个大气压的条件下反应生成的；而甲醛是氧化甲醇得来的，甲醇或由一氧化碳和氢反应制成，或从石油中来。

当甲醛对尿素的摩尔比为1.2:1—2.0:1于中性或弱碱性条件(pH 7—8)下加热时，生成一羟甲基脲、二羟甲基脲、三羟甲基脲和四羟甲基脲。由于不论是生产人造板还是以后使用人造板时，都有一个甲醛释放量的问题，目前使用的树脂摩尔比向2.0:1—1.2:1的低端下降。在制备树脂的第一阶段不发生缩合反应，生成的预聚物不具有胶粘性能。在第二阶段，羟甲基脲在其溶液

表1.1 木材胶粘剂

标准缩写	热固性树脂									弹性体				热塑性树脂		其它			
	UF	MUF	PF	RF	TPF	TPF	SL	MDI/P/AC			聚氯丁二烯 (接触型)	聚氯丁二烯 (非接触型)	聚苯乙烯 腈	苯乙烯-丁二烯橡胶	氯丁橡胶		乙烯-醋酸乙烯	氯丁橡胶胶乳	聚丙烯酸乙烯酯乳液
层积梁	4																		
预制桁架	4		1	1	1														
窗框		4	1	1	1														
外墙		2	1	1	1			2											
内墙		2	1	1	1			2											
家具		2	1	1	1			2											
单板	3										3	3	3	3		3			
华板	3										4					3	3		
刨花板	3																		
胶合板	3																		
中密度纤维板	3	1	1	1	1	1													1
水泥板	3		1	1	1	1	1-3												1

1. 室外级或耐水级; 2. 介于室外级和室内级之间; 3. 室内级适用于供暖和通风的室内以及针叶材平衡含水率不超过18%。而胶层温度保持在50℃以下的环境中; 4. 特殊用途但不用于一般条件下。资料来源: 英国标准研究所BS 5442, 1979。

不断回流并呈弱酸性(pH 4—6)的情况下,产生缩合反应。生成了长链尿素-甲醛分子,借助于亚甲基桥可进一步交联。然后,中和树脂液以抑制反应,再冷却,真空脱水到固体含量为65%左右,或者喷雾干燥为粉状树脂。对未固化树脂中的尿素-甲醛聚合物分子的真实构型有相当大的争论,常常是同一反应釜制成的树脂中,线型的、支化的和环状的分子都有。所有上述聚合物分子的端基均以羟甲基为主〔1—3〕。

缩聚成的中性UF树脂当pH值降到有效值的情况下,可以硬化或固化,一般是加固剂,氯化铵和硫酸铵是常用的固化剂。升高温度也促进固化。为控制脲醛树脂液中的游离甲醛量,同时也是为控制酸量影响反应速率,而加入缓冲剂如氨、尿素或六亚甲基四胺。胶合板和刨花板的生产中就采用此法。柠檬酸、甲酸或酒石酸等有机酸固化剂,室温时就能完全固化树脂。常常是酸涂于一面而UF树脂涂于另一面;这种方法用于制造胶合木梁(glulam beam)和窗框。

固化过程中,两种缩合反应生成交联的三维网状的硬高聚物,其确切结构不完全清楚。第一种反应是邻近的分子通过亚氨基上的氮,与来自甲醛的亚甲基键合在一起;第二种反应是相邻聚合物的羟甲基端基之间形成醚键。因此,先是树脂的粘度增加,随着出现胶凝,最后完全交联成硬的热固性物质。

虽然基本过程如上概述的那样似乎是相当简单的,但树脂的生产却相当复杂,专用胶粘剂的制造更需精心操作;因而制备条件能改变缩合反应产品的性能,现今较普遍采用的方法是添加尿素以消耗过量的游离甲醛。最近的研究表明,混入捕集剂如亚硫酸氢钠或连二亚硫酸钠,能有效地减少甲醛释放量〔4〕。

树脂配方的一个很重要的方面是甲醛对尿素的摩尔比。摩尔比连同第一阶段生成的预聚物的特性,在控制固化的中间产物以

及固化后树脂的性能方面起着主要作用。低摩尔比(F/U 1.2:1—1.6:1)树脂的适用期比高摩尔比(F/U 1.8:1—2.0:1)树脂的适用期长(即胶凝时间较长)、游离醛较少,但粘度较大,耐水性较差,强度和硬度都较低,固化速度较慢〔5—7〕。直到前不久,摩尔比为1.4:1—1.6:1的树脂仍通用于刨花板生产,但许多国家对人造板的甲醛释放量,限制越来越严。因此,摩尔比低到1.18:1的树脂现在也用了。许多人正在进行工作,使低摩尔比树脂的强度、硬度和耐久性不降低,看得出,加入尿素的各种衍生物、三聚氰胺或捕酸剂(acid scavenger)是有希望的〔8〕。

UF树脂的一个主要缺点是在潮湿或有酸存在时,特别是在升高温度的情况下,易于水解;因此在冷水中树脂结构的水解速度很慢,高于40℃水解加速,超过60℃则很快。

B. 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂

三聚氰胺与甲醛的缩合,在一定程度上类似于尿素与甲醛的缩合,可生成热固性树脂。在本世纪三十年代末已发现其基本反应,但直到五十年代末三聚氰胺树脂才用于刨花板生产。1980年第一家用三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)生产华夫板的工厂在芬兰投产。

三聚氰胺-甲醛树脂由于固化后耐水和热压时间比酚醛树脂短而具有很大的吸引力。可是价格贵,以100%的固体树脂计,其价格约为UF的3.5倍,比PF树脂贵约20—25%。因此,通常以尿素代替部分三聚氰胺,或是反过来说,用三聚氰胺增强尿素。法国的V313循环试验法是目前国际上作为评定室外级耐老化性的快速测定好方法,为符合此测试标准,三聚氰胺对尿素的百分比应大于40:60。不论是混合三聚氰胺-甲醛树脂和脲醛树脂还是把三聚氰胺和尿素混合后与甲醛反应生成共缩聚树脂,三聚氰胺和尿素在树脂中都可以结合,三聚氰胺-尿素-甲醛树脂胶粘剂的

整个系列现已开发，其中许多加有特殊添加剂或化学改性剂〔9〕。

C. 苯酚-甲醛树脂

虽然早在十九世纪末就认为苯酚-甲醛树脂(PF)可用作胶粘剂，可是直到本世纪三十年代，液体酚醛树脂才作为商品。现在，酚醛树脂是生产胶合板、华夫板、胶合木梁(glulam beams)以及造船最常用的胶粘剂。酚醛胶制的刨花板不多，主要产于联邦德国。

有两种方法生产PF树脂。第一种方法是苯酚用碱作催化剂与过量的甲醛反应，甲醛对苯酚的摩尔比为1.8:1—2.2:1，这种酚醛树脂一般叫作“甲阶段酚醛树脂”(简称甲阶酚)。这类碱过量的树脂一般比较稳定，升高温度激活固化反应，在碱的催化作用下，生成硬的固体〔2,3〕。

第二种方法是在酸性催化剂作用下过量的苯酚与甲醛反应，摩尔比为1:0.8—1:1，制得一种叫作线型酚醛(Novolac)的硬树脂。将其粉碎成细粉，再加入约15%的六亚甲基四胺。热压时，六亚甲基四胺先熔化并分解出氨和甲醛；氨充当催化剂而甲醛与已熔化的线型树脂作用生成热固性树脂。线型树脂比甲阶酚更稳定，但需保持干燥〔2,3〕。

生产胶合板、刨花板和胶合木一般使用甲阶酚，或是液态的或是需水混合的粉状树脂。可是，多数华夫板制造厂均用粉状线型酚醛树脂。

PF树脂的胶接强度高，且在温度高、湿度大的情况下，其劣化程度比脲醛树脂轻得多。酚醛树脂价格贵，现时若以100%的固体树脂计，其价格约为UF树脂的2.8倍。

D. 间苯二酚-苯酚-甲醛树脂

自1943年以来，间苯二酚-甲醛(RF)树脂得到了应用，主要

是生产胶合木、造船以及在恶劣环境中使用的组合构件。

间苯二酚是一种酚类化合物，其反应活性比苯酚大得多。一般说来，在5—70℃的范围内RF树脂胶固化很快，必须小心使胶接的两个表面有一定的润湿性。间苯二酚因价格高昂很少单独用，常掺进等量的苯酚，或者用间苯二酚和苯酚共缩合。用作固化剂的甲醛，通常用多聚甲醛，是在使用前现加的。

E. 单宁-甲醛树脂

石油产品的连续涨价，为天然多酚化合物单宁代替合成苯酚提供了机会。虽然多数木材的树皮和木质部位都含有单宁，不过含量很低；但是如黑荆树(*Acacia mollissima*)、坚木(*Schinopsis* sp.)和量少一些的辐射松(*Pinus radiata*)等少数树种的树皮里却含有相当数量的单宁，荆树和坚木的木质部分也含有相当数量的单宁^[3]。

虽然利用单宁的酚类特性制造甲醛系胶粘剂的可能性大约在三十年前就得到公认，可是生产出来的未增强树脂直到不久前还是内聚强度低、耐湿性差(这大概是交联有限所致)、粘附性能差(部分原因是树脂固有粘度高)、适用期短(单宁的反应活性高)。

近十年来，在这一领域内取得了许多研究成果，上述问题明显地减少了，在某些情况下可以说问题已被解决。添加少量的间苯二酚-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂或尿素-甲醛树脂导致高度交联，既增加强度又提高了抗湿性，增塑剂的利用减少了胶层中的应力集中。降低pH值使初始粘度减少，或是添加六亚甲基四胺之类的固化剂，以延长适用期。添加固化剂还能减少固化时间。最近的研究表明，以金属离子催化剂代替酚醛树脂和氨基树脂中的羟甲基，也能增加交联度，并且，从单宁的骨架结构中能释出间苯二酚来^[11]。近来的实验室工作指出，二异氰酸酯能用作松木单宁的增强剂，作为刨花板用胶时两者的比例为30：70^[12]。