

纳米氧化镁催化合成木素-酚醛树脂的工艺及性能

王 钧, 李改云, 范东斌

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 以纳米氧化镁(MgO)为催化剂, 合成酶解木质素含量为50%的木素-酚醛(LPF)树脂, 探究甲醛/苯酚(F/P)量比、MgO添加量、NaOH/P量比等参数对树脂凝胶时间、储存期及试件胶合强度的影响规律。结果表明, LPF树脂的优化合成工艺是: F/P量比为1.9, MgO添加量为1.5%, NaOH/P量比为0.9, 制备树脂的凝胶速度较普通树脂提高30%以上, 试件胶合强度满足GB/T 9846-2015中I类胶合板要求。

关键词: 纳米氧化镁; 催化剂; 木素-酚醛树脂; 胶合强度; 凝胶时间; 储存期

中图分类号: TS653; TQ433.431 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2017)02-0034-04

Preparation and Performance of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Catalyzed with Nanometer Magnesium Oxide

WANG Jun, LI Gai-yun, FAN Dong-bin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Nano-MgO was used as a catalyst to prepare lignin-phenol-formaldehyde (LPF) resin which was composed of 50% enzymatic hydrolysis lignin. The effects of synthesis parameters were studied including: molar ratio of formaldehyde and phenol (F/P), nano-MgO usage and molar ratio of sodium hydroxide to phenol (NaOH /P) on gel time and storage life of the LPF resin and bonding strength of plywood samples bonded with the LPF resin. The results indicated that optimum manufacturing technology were 1.9 molar ratio of F/P, 1.5% of nano-MgO usage and 0.9 molar ratio of NaOH/P. The gel time of the LPF could be shortened by 30%. The bonding strength of the plywood samples bonded with the LPF resin could meet National Standard GB/T 9846-2015 requirement for I-level plywood.

Key words: nano-MgO; catalyst; LPF resin; bonding strength; gel time; storage life

酚醛(PF)树脂是高分子材料工业合成最早的一类胶黏剂, 因具有耐水性好、胶接能力强等优点, 被广泛应用于各行业, 特别是在生产耐候、高强度户外用人造板产品方面, 具有其他合成树脂无可比

拟的优势^[1]。然而, 近年来, 随着人们对石油化学品及其高分子材料产品引起环境污染的日益重视, 寻求价格低廉、且可再生的天然高分子作为制备合成树脂的原料, 已成为高分子领域绿色化发展的重要方向。

木质素是一种天然多酚类高分子聚合物, 其特有的酚羟基、愈创木基和对羟苯基等结构的邻空位, 具有与苯酚、甲醛发生缩合反应的化学活性, 因而能替代苯酚制备PF树脂^[2]。

收稿日期: 2016-07-17; 修改日期: 2016-12-19

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项“木质纤维选择性微波液化产业集成与示范”(201504602)。

作者简介: 王钧(1991—), 男, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 范东斌, 男, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

酶解木质素(Enzymatic Hydrolysis Lignin, EHL)是秸秆在炼制制备生物丁醇过程中,从微生物酶解残渣中分离出来的天然高分子。与碱木质素、造纸废液木质素等相比,酶解木质素由于没有经过高温高碱等剧烈处理,其分子结构中保留了较多的酚羟基、醇羟基及可被取代的活泼氢,与甲醛反应的活性更高^[3]。

目前,以EHL替代部分苯酚制备木素-酚醛(Lignin Phenol Formaldehyde, LPF)树脂的研究,多集中在合成工艺优化和理化性能表征等方面,虽然EHL比其他途径获得的木质素反应活性高,但仍远不如苯酚。因此,用其制备LPF树脂时苯酚替代量有限,且合成的树脂存在固化时间长、固化温度高等问题。

前期研究表明^[4], Mg^{2+} 能够增强酚环邻位反应活性,故笔者选用纳米氧化镁(MgO)为催化剂,以酶解木质素替代50%的苯酚用量合成LPF树脂,考察工艺参数对LPF树脂性能的影响,优化树脂的合成工艺,以期为高木质素含量的LPF树脂合成工艺及其应用,提供科学依据和技术参数。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 主剂: 苯酚(P), 质量分数>99%; 甲醛水溶液(F), 质量分数37%; 均为分析纯, 外购。

2) 催化剂: 纳米 MgO , 质量分数 $\geq 98\%$, 固体粉末, 粒度50 nm, 外购。

3) 助剂: $NaOH$, 质量分数 $\geq 96\%$, 分析纯, 外购。配成质量分数为30%的 $NaOH$ 水溶液。

4) 酶解木质素(EHL): 含水率5%~7%, 外购。

5) 杨木(*Populus euramevicana*)单板: 尺寸(长×宽×厚)280 mm×280 mm×2 mm, 外购。含水率8%~10%。

1.2 试验装置

数显恒温水浴锅; 增力电动搅拌器; 热压机; 万能力学试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 LPF树脂制备工艺

根据前期研究结果, F/P量比、催化剂添加量和 $NaOH/P$ 量比等工艺参数对LPF树脂性能影响较大,

二价金属氧化物对酚环邻位定位有催化效果^[4-6]。当F/P量比在1.7~2.1, MgO 添加量在0.5%~3.0%和 $NaOH/P$ 量比在0.5~0.9时, MgO 对酚类树脂的固化催化效果影响较为显著。因而选用这3个参数作为考察因子, 采用 $L_9(3^3)$ 正交试验, 因子及水平列于表1。

表1 试验因子与水平
Tab.1 Experimental factors and levels

水平	F/P 量比	MgO 添加量/%	$NaOH/P$ 量比
1	1.7	0.5	0.5
2	1.9	1.5	0.7
3	2.1	3.0	0.9

注: P为苯酚与木质素物质量之和(各占50%)。

LPF树脂合成工艺如下:

1) 将等质量的苯酚和酶解木质素、第一批甲醛溶液、第一批质量分数为30%的 $NaOH$ 溶液和催化剂加入烧瓶, 升温至95℃, 保温30 min。

2) 降温至75℃, 加入剩余的甲醛溶液和 $NaOH$ 溶液, 再次升温至80℃, 保温反应至黏度300~500 $mPa \cdot s$, 降至室温后出料。

其中两批 $NaOH$ 溶液的质量比为2:1, 苯酚添加量为总胶量的13%。

1.3.2 制板工艺

采用LPF树脂制备三层胶合板, 施胶量为320 g/m^2 (双面); 采用面粉为填料, 添加量为树脂质量的10%。

因为LPF树脂中非芳基羟甲基结构缩聚反应的活性不及PF树脂中芳基羟甲基结构, 故LPF树脂固化所需的温度更高^[7], 因而设置LPF胶合板的热压工艺参数为: 温度130和140℃, 压力1.1 MPa, 时间5 min^[8]。

1.4 性能检测

1) 凝胶时间和储存期

参照GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》检测; 凝胶时间的测试温度分别为130℃和140℃。

每个指标平行测试3次, 取平均值。

2) 胶合强度

参照GB/T 9846-2015《普通胶合板》检测, 分3组, 每组试件15个, 取平均值。

2 结果与分析

不同因子水平下制备 LPF 树脂的性能检测结果, 如图 1 所示。

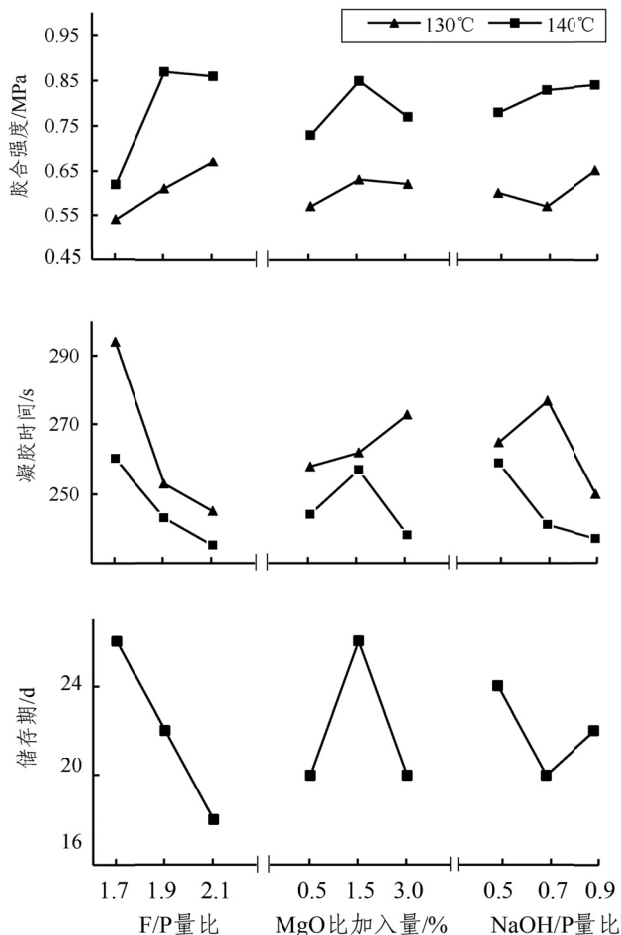


图1 不同因子水平下制备 LPF 树脂的性能

Fig.1 Performance of LPF resins by different manufacturing technologies

2.1 F/P 量比

由图 1 可知, 随着 F/P 量比增大, 在热压温度为 130 °C 时, LPF 树脂的胶合强度呈近似线性趋势增大; 而热压温度为 140 °C 时, LPF 树脂的胶合强度呈先增大后略减小的趋势。究其原因可能是 F/P 量比大于 1.9 时, 热压温度升高, 甲醛用量对 LPF 树脂交联程度的影响变弱。

随 F/P 量比增大, LPF 树脂的凝胶时间逐渐缩短。这是由于增加甲醛用量, 有利于木质素酚环生成更多羟甲基, 提高木质素分子反应活性, 使之更易与羟甲基酚发生交联聚合, 从而形成木质素分子链段均匀分布的树脂体型结构^[9], 促进树脂的凝胶固化反应。

LPF 树脂的储存期随着甲醛量增加而缩短, 这是因为体系进一步缓慢反应, 羟甲基生成亚甲基键, 引起分子链增长, 使得树脂三维网状结构增大。

综合考虑, F/P 量比为 1.9 时, LPF 树脂的性能最优。

2.2 纳米 MgO 加入量

前期研究表明, Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等二价金属离子通过络合作用, 可选择性地促进酚环邻位基团与甲醛的聚合反应^[10]。由于木质素与苯酚具有相似的邻位结构, Mg^{2+} 对木质素与甲醛以及 PF 树脂链段之间的反应同样具有催化促进作用。

由图 1 可知, 在热压温度为 130 °C 和 140 °C 条件下, 当 MgO 添加量为 1.5% 时, 试件的胶合强度最大。这可能是因为 Mg^{2+} 浓度, 增加一定程度上可提高酚羟甲基之间缩聚速率, 促进树脂交联聚合。

随着 MgO 加入量的增加, 130 °C 条件下的凝胶时间逐渐延长, 而 140 °C 条件下的凝胶时间则先延长后缩短, 这可能是由树脂体系中 Mg^{2+} 浓度及定位催化效果受固化温度影响所致。

MgO 加入量对储存期的影响不显著。

综合考虑经济性、催化效果及树脂性能, 确定 MgO 添加量以 1.5% 为宜。

2.3 NaOH/P 量比

LPF 树脂合成介质的强碱性, 有利于木质素酚核上羟甲基与 PF 树脂的羟甲基进行缩聚反应, 生成共缩聚亚甲基键^[11]。

由图 1 可知, 随 NaOH/P 量比增大, 热压温度为 140 °C 时, 试件胶合强度也随之增大。这是由于碱性增强, 提高了 MgO 在反应体系中电离成金属离子的浓度, 进而提高树脂交联度; 热压温度为 130 °C 时, 试件胶合强度呈先略有减小后显著增大的趋势, 二者变化趋势有所不同。这可能是温度差引起 Mg^{2+} 对树脂促进交联聚合程度的不同所致。

测试温度为 130 °C 时, LPF 树脂的凝胶时间随 NaOH/P 量比增大, 先延长后缩短; 而测试温度为 140 °C 时, 呈逐渐缩短的趋势。这可能是由于温度不同, 未固化树脂邻位反应点活性不同造成。

LPF 树脂储存期随 NaOH/P 量比增大变化趋势不显著, 介于 20~25 d 之间。

综合分析, 确定 NaOH/P 量比为 0.9。

各因子对 LPF 树脂性能影响的方差分析结果, 列于表 2。

表 2 各因子对 LPF 树脂性能影响的方差分析
Tab.2 Variance analysis of factors on performance
of LPF resins

工艺 参数 因子	胶合强度				凝胶时间			
	130 ℃		140 ℃		130 ℃		140 ℃	
	P 值	显著性	P 值	显著性	P 值	显著性	P 值	显著性
F/P 量比	0.001	***	0.001	***	0.039	**	0.031	**
MgO 添加量	0.140	-	0.048	**	0.046	**	0.043	**
NaOH/P 量比	0.003	***	0.029	**	0.006	***	0.009	***

注: ***, 影响极显著 ($\alpha=0.01$); **, 影响显著 ($\alpha=0.05$)。

由表 2 可知, 除催化剂添加量对 130 ℃热压温度下的胶合强度无显著影响外, 其余各工艺参数对胶合强度及凝胶时间均有显著影响。

热压温度为 130 ℃时, LPF 树脂固化不完全, 导致试件胶合强度均低于 GB/T 9846-2015 中 I 类胶合板的限定值 (≥ 0.7 MPa)。故 LPF 树脂适宜的热压温度为 140 ℃。

综上所述, 热压温度为 140 ℃时, LPF 树脂制备的优化工艺: F/P 量比为 1.9, 催化剂添加量为 1.5% 和 NaOH/P 量比为 0.9。

2.4 验证试验

采用优化工艺制备 LPF 树脂, 并与对照 LPF 树脂、PF 树脂对比, 检测结果列于表 3。

表 3 采用优化工艺制备的 LPF 树脂的性能
Tab.3 Performance of LPF resin by optimum
manufacturing technology

树脂类别	胶合强度/MPa		凝胶时间/s		贮存期/ d
	130 ℃	140 ℃	130 ℃	140 ℃	
优化LPF树脂	0.64	0.81	275	227	24
对照LPF树脂	0.55	0.68	334	296	30
常规PF树脂	0.93	1.12	579	389	54
GB/T 9846-2015	≥ 0.7		—	—	—

由表 3 可知, 优化 LPF 树脂在热压温度 140 ℃时, 其胶合强度达到 GB/T 9846-2015 中 I 类胶合板的要求。

与对照 LPF 树脂相比, 优化 LPF 树脂的胶合强度提高 19%, 凝胶时间缩短 30%以上, 贮存期略有缩短;

与普通 PF 树脂相比, 优化 LPF 树脂的胶合强度虽有所下降, 凝胶时间缩短近 71%, 贮存期缩短 30 天, 但仍可满足常规生产的需要。

3 结论

1) 以纳米 MgO 为催化剂, 酶解木质素可以直接替代 50%的苯酚量, 合成木质素-酚醛树脂, 减少石油化学品及其高分子材料的使用量。

2) 本研究范围内, 较优的 LPF 树脂合成工艺参数为: F/P 量比为 1.9, 纳米 MgO 添加量为 1.5%, NaOH/P 量比为 0.9。

3) 以优化工艺制备的 LPF 树脂, 与对照树脂(未加催化剂)相比, 胶合板胶合强度提高 19%, 凝胶时间缩短 30%以上, 贮存期略有缩短, 但仍可满足生产需要。

4) 由于木质素结构的庞大性和复杂性, 不同木质素制备 PF 树脂的工艺有别, 开发适用于不同木质素制备 PF 树脂的通用工艺, 将是今后木质素树脂化开发利用的一项重要研究内容。

参考文献:

- [1] 柴瑜, 徐文彪, 时君友. 纤维素乙醇木质素改性酚醛树脂胶粘剂的初步探究[J]. 林产工业, 2015, 42 (6): 38-54.
- [2] 陈艳艳, 常杰, 范娟. 秸秆酶解木质素制备木材胶粘剂的工艺[J]. 化工进展, 2011, 30 (1): 306-402.
- [3] 周明松, 莫贤科, 楼宏铭, 等. 不同预处理酶解木质素对丁腈橡胶的补强性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 20 (4): 830-836.
- [4] 莫弦丰, 范东斌, 秦特夫, 等. 金属氧化物催化下制备快速固化苯酚-尿素-甲醛树脂的性能[J]. 木材工业, 2014, 28 (6): 9-11.
- [5] Sarkar S, Adhikari B. Lignin-modified phenolic resin: synthesis optimization, adhesive strength, and thermal stability [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2000, 14 (9): 1179-1193.
- [6] Fan D B, Li G Y, Qin T F, et al. Synthesis and structure characterization of phenol-urea-formaldehyde resins in the presence of magnesium oxide as catalyst[J]. Polymers, 2014, 6 (8): 2221-2231.
- [7] 李新生, 王哲东, 徐超, 等. 酶解木质素基酚醛树脂的制备[C]// 全国生物质材料科学与技术学术研讨会, 2013.
- [8] 华毓坤. 人造板工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2002.
- [9] 张伟, 储富祥. 生物质炼制木质素基酚醛树脂的制备与应用[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [10] Huang J, Xu M, Ge Q, et al. Controlled synthesis of high-ortho-substitution phenol-formaldehyde resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97 (2): 652-658.
- [11] 文娟, 阮复昌. 碱木质素改性酚醛树脂胶粘剂的合成及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

(责任编辑 向琴、劳万里)