

研究论文

水溶性低分子量酚醛树脂的合成

李坚¹, 江泽慧², 刘君良³

(1. 东北林业大学, 哈尔滨 150040; 2. 中国林业科学研究院, 北京 100091; 3. 中国林业科学研究院林业工程博士后流动站, 北京 100091)

摘要: 利用凝胶渗透色谱仪对16种不同合成条件的水溶性低分子量酚醛树脂样品进行检测, 分别求得数均分子量 $\bar{m}_n$ 、重均分子量 $\bar{m}_w$ 和树脂质量指标。结果表明, 苯酚: 甲醛: NaOH的摩尔比为1: 2.1: 0.1, 反应时间超过180 min后, PF预聚物的分散指数小, 分子量均匀; GPC谱图显示, 谱峰比较稳定, 分子量分布在200~400之间的占98.3%。树脂质量指标检测表明: 固体含量为49.8%; 游离苯酚含量为0.18%; 游离甲醛含量为0.14%; 可被溴化物含量为15.5%; 树脂粘度为8.8 mPa·s; 树脂的pH值为9.23; 水混和倍数为 $L > 7.5$ 。

关键词: 酚醛树脂; 摩尔比; 游离甲醛

中图分类号: TQ433.4⁺31 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2001)04-0019-03

Synthesis of Water Solvable Low-molecular Weight Phenol-formaldehyde Resin

LI Jian¹, JIANG Ze-hui², LIU Jun-liang³

(1. Northeast Forestry University 150040; 2. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091;

3. Postdoctoral Programs of Forestry Engineering, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091)

Abstract: The phenol-formaldehyde (PF) resin samples under 16 different synthesis conditions were measured by gel penetration chromatographic instrument (GPC). The resin quality index and molecular weight was gained. The results showed that if the mole ratio of phenol : formaldehyde : NaOH was 1 : 2.1 : 0.1, synthesis time went beyond 180 min, then the resin's disperse index was smaller and the molecular was well-distributed and the spectra peak was stability. The proportion of molecular distribution between 200~400 was 98.3%. Solid content was 49.8%. Free phenol content was 0.18%. Free formaldehyde content was 0.14%. Brominable substance content was 15.5%. Resin viscosity was 8.8 mPa·s. pH value of resin was 9.23. The ability of dissolve in water was beyond 7.5.

Key words: Phenol-formaldehyde resin; Mole ratio; Free formaldehyde

随着我国天然林资源保护工程的实施和森林资源结构的变化, 高质量、大径级原木将越来越少, 取而代之的是速生丰产人工林木材。这部分木材普遍存在着径级小、材质软等弱点, 在加工和利用中此类木材多半需要进行木材功能性改良。本研究目的是寻求一种低毒、低分子量、适合于木材浸渍处理的高渗透性合成树脂, 为木材功能性改良如木材表面密实化、尺寸稳定性等工艺奠定良好的基础。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验采用吉林化学工业公司生产的工业苯酚和哈尔滨正阳河刨花板厂生产的工业甲醛(36.9%), 在NaOH(分析纯)作用下以苯酚: 甲醛: NaOH的摩尔比为1: 1.9: 0.1; 1: 2.1: 0.1; 1: 2.3: 0.1; 1: 2.5: 0.1, 和反应时间分别为120, 180, 240和300 min四个参量组成16种条件进行筛选。

1.2 试验方法

树脂分子量检测采用日本生产的凝胶渗透色谱仪(GPC), 其型号和技术条件分别为: 智能泵型号L-

收稿日期: 2000-03-27, 修改稿: 2000-04-27

执笔者: 刘君良(1961-), 男, 中国林科院林业工程博士后流动站副教授。

6200, 凝胶柱 AD820/s, 色谱柱长度为 30 cm, 溶剂为二甲基甲酰胺(DMF), 洗脱条件为温度 40 ℃, 流速为 1 mL/min, 样品浓度为 0.2%~0.5%, 检测器型号 L-4200, 紫外光检测, 波长为 254 nm. 使用的标定物为聚苯乙烯, 色谱图解析采用手工分割法, 记录仪为 D-2000 数据处理机. 树脂质量指标检测分别按照国家 GB/T 14074.3~6,13,14,16-93 测量树脂的粘度、pH 值、固体含量、水混和性、游离苯酚含量、可被溴化物含量、游离甲醛含量等性能指标.

2 结果与讨论

2.1 合成工艺

首先在 40~45 ℃ 温度下熔化苯酚并加入 NaOH 水溶液, 反应 10 min 后加入第一次甲醛, 其量为总投料量的 80%. 然后保持温度在 80~85 ℃ 之间, 反应 1 h 后加入二次甲醛, 加入量为总投料量的 20%, 第二次加入甲醛时的反应温度控制在 70~75 ℃ 之间. 最后升温并保持在 80~85 ℃ 之间进行合成反应, 时间分别为 120, 180, 240 和 300 min.

2.2 合成树脂分子量测定

合成树脂分子量的测定采用凝胶渗透色谱仪(黑龙

江省林科院)对 16 种合成条件的树脂样品进行检测, 分别求得数均分子量 $\overline{m}_n$ 和重均分子量 $\overline{m}_w$.

数学表达式为:

$$\overline{m}_n = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i} = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \dots\dots\dots (1)$$

$$\overline{m}_w = \frac{\sum n_i \cdot m_i^2}{\sum n_i m_i} = \frac{n_1 m_1^2 + n_2 m_2^2 + n_3 m_3^2 + \dots}{n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3 + \dots} \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_i —第 i 个分子的质量; n_i —第 i 个分子的个数.

在不同摩尔比下, 不同缩聚时间的 PF 树脂的 GPC 图见图 1 中 a~d, 测量结果见表 1~2.

高聚物溶液随着流动相溶剂流经色谱柱后按分子大小被分离. 较大分子进入较大孔洞, 中等大小的分子进入中等大小以上的孔洞, 而较小的分子可以进

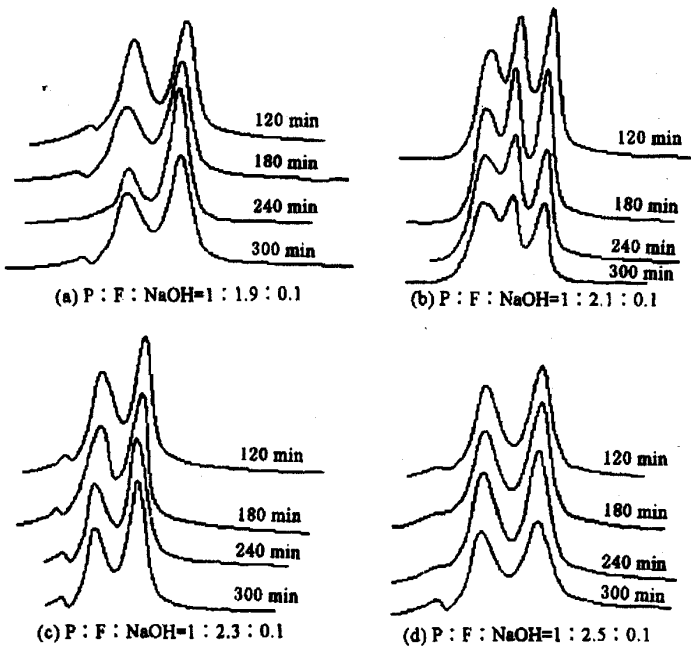


图 1 不同缩聚时间不同摩尔比的 PF 树脂 GPC 图
Fig. 1 GPC spectra of PF resin under different polycondensation time and mole ratio

表 1 不同缩聚时间不同摩尔比的 PF 树脂分子量和分散指数
Tab. 1 Molecular weight and disperse index of PF resin under different mole ratio and polycondensation time

P/F 摩尔比	120 min			180 min			240 min			300min		
	$\overline{m}_n$	$\overline{m}_w$	D	$\overline{m}_n$	$\overline{m}_w$	D	$\overline{m}_n$	$\overline{m}_w$	D	$\overline{m}_n$	$\overline{m}_w$	D
1:1.9	407	603	1.84	424	782	1.84	457	768	1.68	488	673	1.38
1:2.1	264	425	1.61	274	321	1.17	285	356	1.25	296	382	1.29
1:2.3	162	417	2.57	183	375	2.05	182	407	2.24	208	367	1.76
1:2.5	147	268	1.82	163	343	2.10	169	321	1.90	217	423	1.95

入全部孔洞. 比最大孔还要大的分子不能进入凝胶孔内, 只能留在凝胶颗粒之间的空隙中, 随着流动相的流动而最先被冲洗出柱外. 所以, 溶质分子尺寸愈小, 进入孔的机会愈多, 在柱中保留的时间愈长. 随着淋洗过程的进行, 溶质分子按从大到小的次序分开. 由于较大分子和较小分子出现的谱峰很小, 谱峰之间间隔又长, 图 1 中未包含较大分子和较小分子的谱峰, 详细数据见表 2.

从表 1、表 2 中可以看出: 摩尔比为 1:2.1:0.1 时, 反应时间超过 180 min 后, PF 预聚物的重均分子量和数均分子量的比值为 1.17~1.29, 即多分散指数(D)比较小, 并且最大重均分子量为 382, 数均分子量为 296, 最小的重均分子量为 321, 数均分子量为 274, 说明 PF 预聚物分子量很均匀, 多数分布在 200~400 之间. 从 GPC 谱图中看到, 此时的谱峰比较稳

表 2 不同缩聚时间下不同摩尔比 PF 树脂的谱峰分析

Tab. 2 Analysis for spectra peak of PF resin under different mole ratio and polycondensation time

P/F 摩尔比	谱峰号	120 min			180 min			240 min			300 min		
		潜峰出现时间	潜峰面积	百分含量	潜峰出现时间	潜峰面积	百分含量	潜峰出现时间	潜峰面积	百分含量	潜峰出现时间	潜峰面积	百分含量
1 : 1.9	P ₁	6.98	69413	1.16	6.04	69974	1.70	6.03	115663	2.87	6.04	151715	4.94
	P ₂	12.16	151757	2.54	12.05	53057	1.29	12.06	86542	2.15	12.04	46256	1.51
	P ₃	12.72	2797947	46.83	13.04	1569071	38.23	12.96	1529216	38.00	12.99	1348265	43.9
	P ₄	13.34	2955679	49.47	14.11	2411957	58.77	14.07	2292460	56.97	14.00	1523978	49.6
1 : 2.1	P ₁	7.13	166759	5.24	7.75	179300	1.98	7.05	169442	2.17	7.03	118351	2.25
	P ₂	12.01	1063112	33.39	12.00	2745901	30.39	12.06	2586117	33.13	12.1	2052961	39.0
	P ₃	12.63	1211914	38.07	12.58	1796252	30.94	12.66	2505226	32.09	12.68	1573105	29.9
	P ₄	13.23	741879	23.30	13.22	3315364	36.69	13.29	2545751	32.61	13.32	1517598	28.8
1 : 2.3	P ₁	6.09	459440	11.35	6.02	73957	2.06	6.11	578555	5.55	6.04	150764	2.36
	P ₂	12.9	110755	2.74	12.04	82445	2.03	12.09	457562	4.39	12.08	166083	4.79
	P ₃	12.9	1461297	36.10	12.94	1304241	34.38	12.92	3986545	38.25	12.94	3086128	40.4
	P ₄	14.01	2016563	49.82	14.04	2124807	59.3	14.01	5400988	51.81	14.04	4014859	52.5
1 : 2.5	P ₁	6.06	236459	5.52	6.04	144212	2.82	6.08	303092	5.24	6.11	578555	5.55
	P ₂	12.05	165385	3.86	12.12	349157	6.83	12.1	308932	5.34	12.09	457562	4.39
	P ₃	12.92	1689651	39.43	12.98	2074444	40.60	12.96	2293059	39.64	12.92	3986545	38.2
	P ₄	14.00	2193545	51.19	14.03	2542157	49.75	14.02	2879329	49.78	14.01	5400988	51.8

定,分子量在 200~400 之间所占的比例达 98.3%,说明高分子和低分子物质所占的比例很少,可以推断游离苯酚和游离甲醛的含量少。在同样反应条件下,摩尔比偏高的合成工艺小分子物质含量偏高。经检测,摩尔比为 1 : 2.5 : 0.1,且反应时间短的合成工艺,其游离甲醛含量超过 1.7%。

2.3 树脂质量指标检测

树脂的固体含量、游离苯酚含量、游离甲醛含量、可被溴化物含量、树脂的粘度、pH 值和水混和性等指标均按照国家标准 GB/T 14074.3~6,13,14,16-93 进行检测,其中树脂粘度为 8.8 mPa·s;树脂的 pH 值为 9.23;水混和倍数为 $L>7.5$ 。树脂的固体含量、游离苯酚含量、游离甲醛含量、可被溴化物含量的检测结果见表 3。

表 3 不同缩聚时间下不同摩尔比 PF 树脂的质量指标

Tab. 3 Quality index of PF resin under different mole ratio and polycondensation time %

质量指标	120 min				180 min				240 min				300 min			
	m_1	m_2	m_3	m_4	m_1	m_2	m_3	m_4	m_1	m_2	m_3	m_4	m_1	m_2	m_3	m_4
固体含量	53.6	51.7	46.5	44.8	51.3	49.3	49.8	46.6	51.2	49.8	47.2	46.5	53.6	51.4	48.8	49.7
游离苯酚含量	1.48	0.88	0.24	0.11	0.76	0.14	0.12	0.13	0.82	0.18	0.17	0.13	0.43	0.15	0.13	0.15
游离甲醛含量	0.69	0.24	1.47	1.88	0.57	0.16	0.62	1.21	0.13	0.14	0.24	0.72	0.11	0.12	0.17	0.57
被溴化物含量	14.2	14.9	12.7	12.4	13.6	15.8	15.3	14.6	14.3	15.5	15.8	14.7	15.2	15.4	15.2	14.9

注:表中 m_1, m_2, m_3, m_4 分别代表摩尔比为 1 : 1.9, 1 : 2.1, 1 : 2.3, 1 : 2.5。

从表 3 中可以看出,随着苯酚和甲醛摩尔比的增加,游离苯酚含量减少,游离甲醛含量增加;随着反应时间的延长,游离苯酚和游离甲醛的含量减少,但反应时间超过 180 min 后,其数值变化不大;可被溴化物含量和树脂的固体含量变化不大。综合分析表明,采用苯酚、甲醛、NaOH 的摩尔比为 1 : 2.1 : 0.1,反应时间 180 min 以上为佳。

3 结论

1)从凝胶渗透色谱图可以看出,图 1 中 a、c 和 d 都有高分子和低分子谱峰出现,且占一定的比例。图 1b 也有 4 个谱峰出现,第 1 个谱峰占比例很小,第 2、第 3 和第 4 谱峰的大小比较均匀,即多分散指数小,不论重均分子量还是数均分子量,多数分布在 200~400 之间。通过凝胶渗透色谱分析得知,浸渍用水溶性低分子量酚醛树脂的合成应该采用低温、长时间、

摩尔比选为 1 : 2.1 : 0.1 的工艺进行合成。

2)树脂质量指标检测表明:苯酚、甲醛、NaOH 的摩尔比为 1 : 2.1 : 0.1、反应时间为 240 min 时,树脂的固体含量为 49.8%;游离苯酚含量为 0.18%;游离甲醛含量为 0.14%;可被溴化物含量为 15.5%;树脂粘度为 8.8 mPa·s;树脂的 pH 值为 9.23;水混和性为 $L>7.5$ 。

参考文献:

[1] 多罗宁. 木材工业用合成树脂[M]. 李庆章译. 北京:中国林业出版社,1984.
[2] 成跃祖. 凝胶渗透色谱法的进展及其应用[M]. 北京:中国石化出版社,1993.
[3] 尤纪雪,金重为. 马尾松酚醛树脂改性研究[J]. 南京林业大学学报,1988, 2:60~64.
[4] 井上雅文,则元京. 软质针叶树材的表面层压密化处理第 1 报[J]. 木材学会志,1991, 37(3): 227~240.
[5] 刘君良,刘一星,等. 杨木、柳杉表面层压密材的研究[J]. 吉林林学院学报,1998, 14(2):21~2.