

研究与开发

环保型改性酚醛树脂胶的制备与性能

方鲲¹, 刘晓², 李军², 赵京伟²

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 北京纳盛通新材料科技有限公司, 北京 100083)

摘要: 利用自制助剂, 在酚醛树脂(PF)合成过程中对其进行改性, 并通过喷雾干燥工艺研制出环保型无毒酚醛粉状树脂; 同时探讨了升温速度、改性剂、助剂、干燥系统参数等试验条件对该改性酚醛树脂胶性能的影响, 测试结果表明, 制备的改性酚醛树脂胶的性能可满足国标 GB 14732-93 规定的要求。

关键词: 酚醛树脂; 制备; 改性

中图分类号: TQ433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)02-0012-03

Preparation and Properties of an Environmentally-friendly Modified PF Resin

FANG Kun¹, LIU Xiao², LI Jun², ZHAO Jing-wei²

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100083, China;

2. Beijing Nashengtong New Material Technology Co., LTD., Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, the authors prepared an environmentally-friendly and low-toxicity powder phenol-formaldehyde (PF) resin for plywood manufacturing. The resin was modified by adding some modifiers and other materials which were developed by the authors during the resin synthesizing process. They also discussed other influencing factors, such as temperature rate-of-rise and modifiers that affect the properties of the PF resin. According to the test results, the technical indices of the PF resin have met the minimum requirements of the Chinese National Standards GB 14732-93. Furthermore, the properties of plywood, glued by the modified PF resin, could meet the requirements of the Chinese National Standards GB/T 9846.1~12-88.

Key words: Phenol formaldehyde resin; Preparation; Modification

酚醛树脂(PF)胶虽然具有黏接强度高、耐水、耐热、耐磨及化学稳定性好等优点,但也存在成本较高、胶层内应力大、表面易龟裂等缺点,使其应用受到一定限制。为此,许多人采用多种途径对其改性,如将柔韧性好的线形高分子化合物,如聚乙烯醇缩醛、聚酰胺树脂、合成橡胶等混入酚醛树脂中,或将黏附性强的化合物、单体与酚醛树脂通过缩聚反应制成接枝或嵌段共聚物,从而获得具有各种综合性能优良的胶黏剂^[1]。

笔者研究开发了一种环保型酚醛粉状树脂 NST-001(以下简称 NST-001)、低毒环保型酚醛液体胶 NST-101(以下简称 NST-101)用于 I 类胶合板

生产。通过大量试验和测试,该胶黏剂各项技术指标均达到 GB 14732-93 要求,制备的胶合板的耐水性、胶合强度和木破率也达到国标 GB 9846.1~12-88 中规定的标准值。

1 酚醛树脂的合成与固化

目前工业生产中应用较多的是苯酚和甲醛反应所得的酚醛树脂。所用的催化剂不同及 F/P 摩尔比不同时,苯酚和甲醛之间的反应亦有所区别。在木材加工领域中,主要采用的是碱性催化条件下制备的酚醛树脂胶黏剂^[2]。

碱法酚醛树脂是将体型缩聚物控制在一定程度内的产物,在合适的反应条件下,可促进缩聚反应继续进行,形成体型结构高聚物^[3]。

2 试验方法

2.1 主要试剂

苯酚(工业品);甲醛(分析纯);氢氧化钠(化学纯);三聚氰胺(化学纯);氨水(化学纯);对甲苯磺酸(化学纯);改性剂、助剂 A 和助剂 B(自制)。

2.2 液体及粉状 PF 树脂的制备

(1)将一定量苯酚、氢氧化钠、水放入带有回流冷凝器、温度计、搅拌器的三口烧瓶中,并置于恒温水浴中,升温,在搅拌下调节 pH 值,使体系 pH=11.0~12.0;

(2)溶液升温到 50℃时投入第一批甲醛,同时加入改性剂,保温 30~40 min;

(3)以一定速度升温到 90~95℃,保温 20 min;

(4)当黏度达到一定值时,降温到 78℃,调节 pH 值在 11 左右。加入第二次甲醛,升温到 90℃,保温 30 min;

(5)当初期黏度达到要求时,立即降温到 40℃,加入助剂 A 和助剂 B,出料得液体酚醛树脂 NST-101;

(6)将树脂溶液和成型剂混合,通过干燥系统得到粉状酚醛树脂 NST-001,总收率 98.5%,含水率小于 2%。

2.3 性能测试^[4]

(1)液体酚醛树脂:其性能测试按照 GB 14732-93 标准要求进行;

(2)粉状酚醛树脂:先配成固体含量为 42.5%~44.5%的溶液,性能测试方法同液体酚醛树脂胶;

(3)胶合板胶合强度:按照国标 GB 9846.12-88 标准要求进行。

3 结果与讨论

3.1 升温速度对 PF 树脂性能的影响

在其他条件相同时,反应温度和反应速度呈直线关系,反应温度愈高反应速度愈快。从理论上讲,可得到较多二羟甲基酚,有利于提高初期预聚体质量,因此,苯酚和甲醛必须在一定温度下反应一定时间,即形成众多缩聚程度不同的中间产物,从而降低游离酚含量。表 1 为体系 pH=11.3 时,升温速度对树脂游离酚含量的影响。

由表 1 可知:升温速度为 3℃/min 时,体系反应温度难以控制,容易暴沸,出现生产事故,不适于工业化生产;升温速度为 0.2℃/min 时,体系反应时间长达 200 min,生产周期太长,成本高,也不适于工业化

生产;当升温速度为 1.5℃/min 时,体系反应时间较短,但游离酚含量太高,为 2.5%,超过国家标准要求,不符合环保要求;只有当升温速度为 0.7℃/min 时,体系反应时间 60~70 min,游离酚含量为 0.8%,符合环保要求,亦适合工业化生产。

表 1 升温速度对合成树脂游离酚含量影响

Tab. 1 Effect of temperature rate-of-rise on free phenol content		
升温速度 (℃·min ⁻¹)	反应现象	游离酚 含量/%
0.2	200 min 升温到 90℃,体系无明显变化	0.7
0.7	60 min 升温到 90℃,反应较好	0.8
1.5	体系反应较快,游离酚含量高	2.5
3.0	温度难以控制,很快达到 100℃	6.3

3.2 不同改性剂对合成树脂性能的影响

由于苯酚价格较高,另外酚醛树脂固化后较脆,需要加入改性剂对其改性,同时降低成本。表 2 为不同改性剂对合成树脂性能的影响。

表 2 不同改性剂对合成树脂性能影响

Tab. 2 Resin properties made with different modifiers				
改性剂 种类	用量* /%	贮存稳定性 /d	胶合强度 /MPa	成本降低 /%
对照	0	30	5.3	0
尿素	10	30	5.2	7
脲醛树脂	10	5	6.8	6.5
间苯二酚	2	20	7.8	-2.1
高岭土	20	30	6.9	16
自制改性剂	20	60	8.6	14

* 改性剂用量为苯酚质量的百分数

由表 2 可以得到以下结论:

(1)本试验选用的几种改性剂及其用量,对提高 PF 树脂力学性能或降低成本均有一定影响;(2)间苯二酚改性的 PF 树脂,虽然力学性能大幅度提高,但使成本增加,难以工业化推广;(3)高岭土可显著降低树脂生产成本,但 PF 树脂的力学性能提高不多;(4)使用自制改性剂既能大幅度提高 PF 树脂的力学性能,又可以降低成本。

3.3 助剂 A 与助剂 B 对树脂性能的影响

根据环保和安全生产要求,需要将 PF 树脂内游离酚含量和游离甲醛含量降低到无毒要求。国外标准规定:游离酚含量低于 0.5%时被认为是无毒。本试验通过加入助剂 A 与助剂 B 改善 PF 树脂胶的性能,达到环保无毒的目的。表 3 为助剂 A 与助剂 B 对 PF 树脂胶性能的影响。

由表 3 可见,同时添加助剂 A 与助剂 B 合成的酚醛树脂的游离酚含量小于 0.5%,游离甲醛含量小

于 0.15%,达到环保的要求。

表 3 助剂 A 与助剂 B 对酚醛树脂胶黏剂性能影响			
Tab. 3 Effect of additives on PF adhesive properties			
助剂类型	用量/%	游离酚含量/%	游离甲醛含量/%
对照	—	0.8	0.4
助剂 A	5		0.12
助剂 B	3	0.5	
助剂 A+助剂 B	5/3	0.45	0.11

注:助剂的用量为苯酚质量的百分数。

3.4 干燥参数对 PF 树脂性能的影响

在干燥系统中制备粉状树脂时,由于树脂在高温阶段停留时间较短,其性能基本不受温度的影响。进料温度和出料温度可直接影响到粉状 PF 树脂的收率和含水率,通过调整进、出料温度,可得到收率高和含水率低的粉状 PF 树脂,而相应的进、出料温度对树脂性能的影响见表 4。

表 4 进、出料温度对粉状 PF 树脂性能的影响					
Tab. 4 Effects of charge-in and discharge temperature on powder PF resin properties					
序号	温度/℃		收率 含水率		粉状树脂的物理性能
	进料	出料	/%	/%	
1	160	80	75	高	物料粘壁,成块状
2	180	85	98.7	1.8	粉末 80 目左右,溶解均匀
3	210	90	99.6	0.4	粉末细,溶解困难,有不溶物

由表 4 可以得到结论:
进料温度过高,树脂容易发生瞬间固化,生成不溶于水的热固化树脂;进料温度过低,树脂中水分挥发不彻底,收率低,且不成粉状;当进料温度 180℃,出料温度 85℃时,粉状树脂的收率最高,达 98.7%,含水率为 1.8%。

3.5 改性 PF 树脂胶的技术指标

根据以上系列试验,确定适宜的树脂制备工艺参数为:升温速度 0.7℃/min,甲醛分二次投入,加入自制改性剂,出料时加入自制助剂 A 与助剂 B;粉状树脂制备时,干燥系统参数为进料温度 180℃,出料温度 85℃。按上述参数制备的液状和粉状 PF 树脂的技术指标测试结果见表 5。

3.6 产品应用性能指标

选用 1.0~1.2 mm 的桦木旋切单板,用 NST-101 液体 PF 树脂胶压制胶合板,分别测试了试验板干状、湿状的胶合强度和木材破坏率,结果见表 6。

表 5 PF 树脂的性能指标		
Tab. 5 Technical index of the PF resin		
性能指标	NST-101	NST-001
外观	棕红色液体	棕色粉末
黏度/mPa·s (30℃)	60~110	
固体含量/(%) (2 h/120℃)	42.5~44.5	98.7
密度/(g·cm ⁻³ , 30℃)	1.175~1.20	
pH 值 (30℃)	11.5~12.5	
游离酚 /%	0.45	0.45
贮存期 (30℃)	4 周	2 年

表 6 胶合板性能测试结果				
Tab. 6 Indexes of wood failure ratio and bonding strength of the plywood made with the liquid PF resin adhesive NST-101				
试验胶合板	胶合强度/MPa		木材破坏率/%	
	测定值	国标值	测定值	国标值
干状试件	8.21		93	
湿状试件*	6.31	≥1.0	74	

* 试件在 100℃热水中煮沸 4 h 后,在 60℃干燥箱内干燥 20 h,再置于 100℃热水煮沸 4 h,检测其剪切强度。

由表 6 可以看出:NST-101 压制的胶合板,其干状与湿状的胶合强度变化不大,说明 NST-101 的耐水性能较好,达到国家标准 I 类胶合板的要求。

4 结论

- 1)在本试验条件下,制备的改性液体酚醛树脂胶 NST-101 与粉状酚醛树脂胶 NST-001 的各项技术指标均达到国家标准 GB 14732-93 的规定值;
- 2) NST-101 的胶合强度达到 GB 9846.12-88 对 I 类胶合板的要求;
- 3)NST-001 粉状胶的总收率高于 98%,含水率小于 2%。

参考文献:

[1] 黄发荣. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
[2] Chiu. Spray Dried Phenol-formaldehyde Resin Compositions[P]. USP 5,047,275, 1991.
[3] Souza D. Spray Drying Methods of Making Agglomerate Abrasive Grains and Abrasive Articles[P]. USP 6,551,366,2003.
[4] 皮齐·A. 木材胶粘剂化学与工艺学[M]. 史广兴译. 北京:中国林业出版社,1992.
[5] 唐星华. 木材用胶粘剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.