

研究与开发

酚醛树脂原料配比对麻毡板性能的影响

于红卫,文桂峰,张宏

(浙江林学院工程学院, 浙江临安 311300)

摘要: 研究了酚醛树脂的不同原料比对麻毡板性能的影响。结果表明:1)麻毡板的内结合强度随着 F/P 摩尔比的增加而增加,随尿素用量的增加而降低;在一定范围内,碱用量、甲基葡萄糖甙(TD)的用量对其影响不大。2)麻毡板的吸水厚度膨胀率随着 F/P 摩尔比的增加而减少,随着碱、尿素、甲基葡萄糖甙用量的增加而增加。适宜的原料配比为:尿素量在树脂总量的 4%,F/P 摩尔比为 2.0,NaOH/P 摩尔比为 0.06,甲基葡萄糖甙在树脂总量的 4%。

关键词: 酚醛树脂; 麻毡板; 内结合强度; 吸水厚度膨胀率

中图分类号: TQ433.4, S563 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)02-0024-04

The Effects of Phenol/Formaldehyde Ratio and Additives on the Properties of Kenaf-felt Boards

YU Hong-wei, WEN Gui-feng, ZHANG Hong

(Faculty of Engineering, Zhejiang Forestry College, Linan 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The authors studied the effects of the mole ratio of formaldehyde to phenol (F/P) and the dosage of additives including sodium hydroxide, urea and methyl-glucoside on the properties of kenaf-felt boards, Results indicated that: 1) The *IB* of kenaf-felt boards could be improved by raising the F/P mole ratio and the dosage of sodium hydroxide, whereas it decreased with the increase of urea, and it was little influenced by methyl-glucoside to a certain degree. 2) The *TS* of kenaf-felt boards declined with an increase in the F/P mole ratio. However, it increased while adding sodium hydroxide, urea and methyl-glucoside. 3) The optimal concentration of urea was less than 4% of the amount of resin, the mole ratio of F/P and NaOH/P was 2.0 and 0.06 respectively, and the ratio of methyl-glucoside to phenol should be less than 4%.

Key words: Phenol formaldehyde resin; Kenaf felt board; Internal bond strength; Thickness swelling rate of water

麻类作物是我国继粮、棉、油、茶之后的第五大作物群,在我国农村产业结构调整中具有重要的地位。1980 年我国麻类纤维及其制品出口创汇额为 4 491 万美元,到 1998 年出口创汇额达到 4 亿美元,提高了近 10 倍^[1]。目前我国麻类制品初加工和后期处理工艺仍较薄弱,纤维用途单一,影响了麻类纤维产业在国内市场的发展及国际市场的拓宽。因此,应在充分挖掘麻类纤维特性的基础上,开发麻纤维新产品,提高麻类作物的附加值,从而提高麻类作物的价值,增

加麻农的收益。笔者进行了洋麻纤维与酚醛树脂在一定条件下复合成板的研究,测定了酚醛树脂的原料比对麻毡板内结合强度和吸水厚度膨胀率的影响,以期在满足麻毡板性能的前提下降低生产成本。

1 试验部分

1.1 试验材料

酚醛树脂 自制,粘度 110 mPa·s,固体含量 47.5%,pH 为 8.2;

助剂 NaOH、尿素、甲基葡萄糖甙;

洋麻(*Hibiscus cannabinas*)毡 安徽舒城麻丝厂

收稿日期:2003-06-20
作者简介:于红卫(1971-),男,浙江林学院工程学院讲师,硕士。

提供 1 m×2 m×5 mm 的整张麻毡,剪切成 40 cm×40 cm 小方块备用。

1.2 仪器设备

酚醛树脂合成装置;JA1203 型电子天平,精确度 0.001 g;MWD-50 微机控制电子式万能试验机;QD 型试验热压机;电热鼓风干燥箱(室温~300 ℃)。

1.3 试验方法

试验因素水平见表 1。

表 1 试验因素与水平

Tab. 1 Experimental factors and levels

因子	F/P	NaOH/P	其它添加剂(液体树脂总量)/%	
	摩尔比	摩尔比	尿素	甲基葡萄糖甙
编码	X_1	X_2	X_3	X_4
上星号臂(+2)	2.4	0.10	8	8
上水平(+1)	2.2	0.08	6	6
零水平(0)	2.0	0.06	4	4
下水平(-1)	1.8	0.04	2	2
下星号臂(-2)	1.6	0.02	0	0

工艺路线:麻毡浸胶→鼓风干燥→铺装→热压→检测。具体步骤如下:

(1) 将酚醛树脂的固体含量调至 25%;(2)按照麻毡干重与树脂重量(按固体含量 100%计)之比为 0.75/0.25 的比例进行麻毡浸渍,浸渍完毕压挤去多余胶液,使上胶量控制在 20%~25%内;(3) 将浸胶麻毡置于干燥箱内,于 50~60 ℃下鼓风干燥,要求含水率在 8%~12%;(4)采用手工铺装,按照 5 层结构组坯,热压后麻毡试板的规格为 400 mm×400 mm×3 mm;(5)热压工艺参数:温度 150 ℃,压力(最高)3 MPa,时间 5 min,热压工艺见图 1;(6) 每一组试验压板 3 块,压制后的麻毡板存放 2 天。

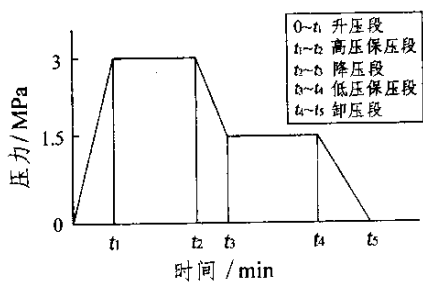


图 1 热压工艺曲线

Fig. 1 Hot pressing curve for the kenaf felt board

1.4 性能检测

按照麻毡板的技术要求,本试验着重测定其吸水厚度膨胀率与内结合强度两项技术指标。测定方法参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能实验方法》要求进行。

2 结果与分析

2.1 测定结果

PF 树脂浸渍麻毡板的吸水厚度膨胀率与内结合强度指标测定结果见表 2。

表 2 PF 树脂浸渍麻毡板的内结合强度与吸水厚度膨胀率

Tab. 2 IB and TS of kenaf felt board impregnated with PF resin

序号	IB/MPa	TS/%	序号	IB/MPa	TS/%
1	1.71	7.2	19	2.15	7.8
2	1.83	7.9	20	2.31	8.4
3	1.69	8.3	21	1.61	8.1
4	1.92	8.4	22	1.58	8.2
5	1.54	9.2	23	1.67	8.7
6	1.47	11.4	24	1.92	9.3
7	1.59	15.7	25	1.82	9.6
8	1.67	8.6	26	1.32	12.8
9	1.81	7.3	27	1.64	7.3
10	1.48	7.5	28	1.87	7.9
11	1.53	6.2	29	1.59	9.1
12	1.92	7.8	30	1.53	9.4
13	1.87	9.1	31	1.73	9.8
14	1.86	8.6	32	1.63	8.7
15	1.98	6.7	33	1.72	8.2
16	1.78	9.1	34	1.84	9.5
17	1.76	10.3	35	1.49	8.8
18	1.68	8.5	36	1.67	7.8

将试验数据进行回归处理^[2],得出简化后的回归方程如下:

指标	方程
IB /MPa	$Y_1 = 1.69 + 1.28X_1 + 0.87X_2 + 0.60X_4 + 1.39X_1X_2 + 1.59X_1X_3 - 2.26X_1X_4 + 1.59X_2X_3 + 0.94X_2X_4 + 0.64X_3X_4 + 3.36X_1^2 - 0.85X_3^2 + 1.15X_4^2$
TS %	$Y_2 = 8.28 + 0.42X_1 + 0.57X_2 + 0.44X_3 + 0.88X_4 - 1.38X_1X_2 - 0.88X_1X_3 - 0.98X_2X_3 - 0.62X_2X_4 - 0.92X_3X_4 - 0.63X_1^2 - 0.43X_2^2 - 0.89X_4^2$

2.2 结果分析

2.2.1 F/P 摩尔比对麻毡板内结合强度与吸水厚度膨胀率的影响 由图 2 可见,麻毡板的内结合强度随着 F/P 树脂的摩尔比增加而增加。F/P 的摩尔比不同,甲醛在体系中的比率不同,导致反应初期形成的中间体不同。当 F/P 比为 1 时,反应的中间体为邻羟甲基苯酚和对羟甲基苯酚;当 F/P 比为 2 时,反应的中间体为二羟甲基苯酚;F/P 比超过 2 时,反应的中间体为二羟甲基苯酚和三羟甲基苯酚。本试验以氢氧化钠为催化剂在高温时间 15 min 的反应条件下,合成了 F/P 摩尔比依次为 2.4 : 1、2.2 : 1、2.0 : 1、1.8 : 1、1.6 : 1,反应的中间体为不同比率的邻羟甲基苯酚、对羟甲基苯酚、二羟甲基苯酚和三羟甲基苯酚的

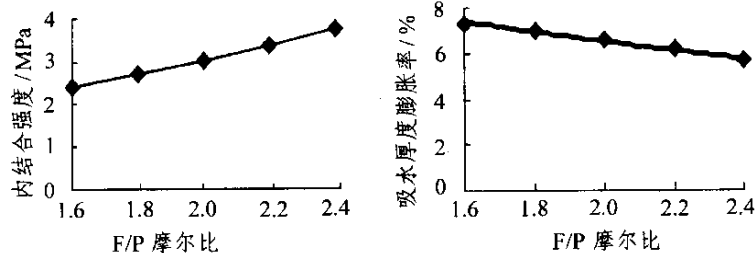


图2 F/P 摩尔比对麻毡板内结合强度、吸水厚度膨胀率的影响

Fig. 2 Effects of F/P mole ratio on IB and TS of the board

混合物。F/P 摩尔比越大,在一定的反应条件下生成的酚羟甲基数量越多,并且形成多羟甲基苯酚的反应放热量大,所形成的产物的摩尔质量大,树脂反应活性高,交联能力提高;同时由于树脂中的酚羟甲基与麻毡纤维上的活性基团结合形成牢固的化学键,提高了麻毡板的内结合强度,并且其吸水厚度膨胀率亦随之降低。从成本与性能综合考虑 F/P 为 2.0 较适宜的。

2.2.2 碱用量对麻毡板内结合强度与吸水厚度膨胀率的影响 制备酚醛树脂常使用碱性催化剂,如 NaOH、Ba(OH)₂、Mg(OH)₂ 等,利用这些催化剂合成酚醛树脂时,其反应速度会有一定的差异。NaOH 对反应有很强的催化效果,以 NaOH 为催化剂时,初期缩合反应较快,后期缩合反应速度较慢,所合成的树脂在各种溶剂中均有较大的溶解度及水稀释度。本试验选择以 NaOH 为催化剂,其用量对麻毡板内结合强度和吸水厚度膨胀率的影响见图 3。

由图 3 可见,当催化剂 NaOH 与苯酚 P 的摩尔比在 0.02~0.10 的范围内时,麻毡板内结合强度和吸水膨胀率均随着碱用量的增加而增加。这是因为碱性催化剂的作用使苯酚变成苯氧负离子,从而增加了苯环上可与甲醛进行加成反应的邻对位上的电子云密度及电负性,使苯酚与甲醛反应生成一羟甲基酚或二、三羟甲基酚的能力提高,一定程度上增加了酚醛

树脂的交联度;另一方面,随着碱性的提高,酚醛树脂的水溶性增加,胶液与麻毡板纤维的湿润性提高,从而使麻毡板的内结合强度相应增加。但碱的用量不能过多,否则反应激烈而很难控制,且制成的树脂若碱性太强,在麻毡板生产过程中易使麻纤维软化,增加麻纤维的渗透性和吸湿能力,从而使麻毡板的内结合强度降低,吸水厚度膨胀率增加。催化剂大

都是一些低分子物质,其本身并不构成树脂网络的骨架,在树脂分子增大的过程中,它们被不断地排挤到树脂胶束的外围或夹杂在树脂网络中,破坏树脂网络的连续性和割裂树脂胶束间的结合。从图 3 的性能看,NaOH/P 的摩尔比以 0.06 为宜。

2.2.3 尿素用量对麻毡板内结合强度与吸水厚度膨胀率的影响 尿素与树脂中的甲醛反应生成 UF 初级聚合物,以 UF 作为 PF 的改性剂进行缩合,尿素与甲醛形成羟甲基脲或脲醛树脂的低聚物,处在各种羟甲基苯酚以及酚醛树脂低聚物水溶液的氛围之中,有充分的反应条件和机率进行相互之间的交联反应,形成亚甲基交联键或亚甲基醚键交联键^[3]。从图 4 可见,随着尿素用量的增加,麻毡板的吸水厚度膨胀率增加,部分未交联的、处于游离状态的羟甲基及部分游离的尿素对麻毡板的吸水厚度膨胀率产生影响;同时尿素与甲醛反应生成的线型脲醛树脂嵌入到酚醛树脂的苯环之间增加了苯环之间的距离,从而使酚醛树脂的结构变得疏松,麻毡板的内结合强度下降。所以,尿素的加入量应以液体树脂总量的 4% 为宜。

2.2.4 甲基葡萄糖甙母液(TD)用量对麻毡板吸水厚度膨胀率与内结合强度的影响 甲基葡萄糖甙母液(固体含量为 50%)是生产甲基葡萄糖甙的副产物,其中所含的甲基葡萄糖甙为非还原的葡萄糖衍生物,是一种独特环状结构的四羟基多元醇,属非离子型表面活性剂,除具有一般多元醇的性能外,其环状结构使它对中性和碱性水解完全稳定,对酸性水解呈中度稳定^[4,5]。在 PF 树脂合成中,用适量的甲基葡萄糖甙母液替代部分苯酚,不但能降低酚醛树脂的成本,而且还能降低树脂的毒性和提高树脂的稳定性。由于在反应过程中,甲基葡萄糖甙的活性羟基同时参

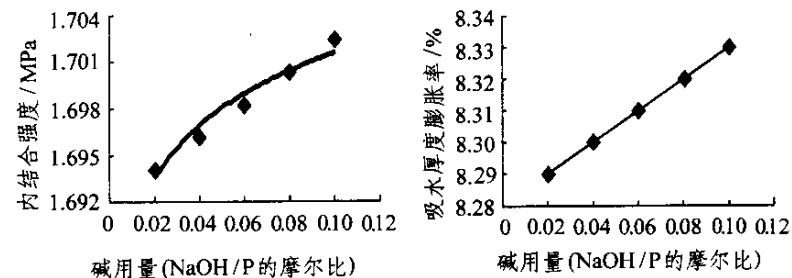


图3 碱用量对麻毡板内结合强度、吸水厚度膨胀率的影响

Fig. 3 Effect of the amount of NaOH on IB and TS of the board

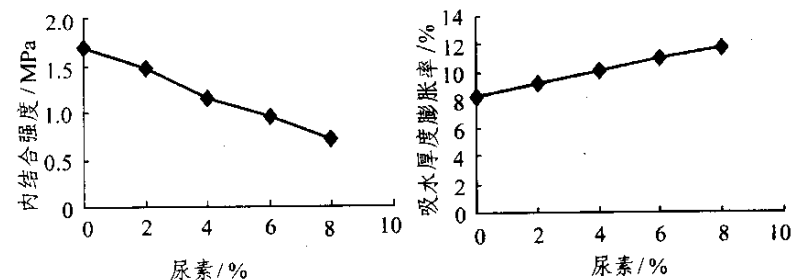


图 4 尿素用量对麻毡板内结合强度、吸水厚度膨胀率的影响

Fig. 4 Effect of the amount of urea on IB and TS of the kenaf felt board

与反应,其羟基与羟甲基苯酚发生反应,占据了甲阶酚醛树脂的部分活性点,并引入较大的取代基团,减少了 PF 树脂间的缩聚作用,从而可提高树脂的储存稳定性,改善树脂的增塑效应;同时由于甲基葡萄糖甙的结构与苯酚的结构相似,其用量对麻毡板的内结合强度基本上没有影响,但若引入过多羟基的甲基葡萄糖衍生物基团后,树脂具有更多的亲水性游离羟基,那些未完全反应的羟基易与水分子结合从而增加麻毡板的吸水厚度膨胀率。研究表明,甲基葡萄糖甙母液的用量以控制在液体树脂总量的 4% 为宜(见图 5),当其用量超过 20% 时对麻毡板的性能影响显著增加。

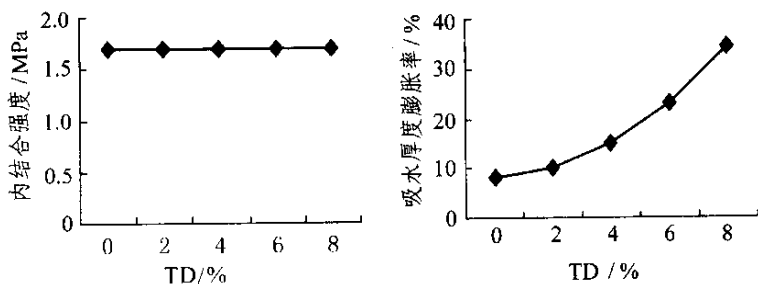


图 5 TD 用量对麻毡板内结合强度、吸水厚度膨胀率的影响

Fig. 5 Effects of the amount of TD on IB and TS of the kenaf felt board

3 结论

1) 在本研究范围内, F/P 摩尔比对麻毡板的内结合强度和吸水厚度膨胀率都有较大的影响。板的内结合强度随着摩尔比的增加而增加, 吸水厚度膨胀率随着摩尔比的增加而减少。但从成本与性能综合考虑, 以采用 F/P=2 为宜。

2) 在一定范围内, 碱用量对麻毡板的内结合强度和吸水厚度膨胀率

影响不大, 从 IB 与 TS 综合考虑, 采用 NaOH/P 为 0.06 是适宜的。

3) 尿素对麻毡板内结合强度和吸水厚度膨胀率均有较大的影响, 随着其用量的增加, 试板的内结合强度明显降低, 而吸水厚度膨胀率明显增大, 以液体树脂总量的 4% 为宜。

4) TD 对麻毡板内结合强度影响较小, 而对板的吸水厚度膨胀率有影响, 吸水厚度膨胀率随着随着 TD 用量的增加而增大, 以液体树脂总量的 4% 为宜。

参考文献:

- [1] 唐守伟, 熊和平. 我国麻类生产现状和发展对策[J]. 中国麻作, 1999, 21(3): 45-49.
- [2] 郭诗松, 丁元, 吕乃刚, 等. 回归分析及其实验设计[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1981, 10.
- [3] 申迎华. 尿素改性苯酚—甲醛树脂胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 1994, 8(3): 16-19.
- [4] 王贵顺. KD—PD 甲基葡萄糖苷在酚醛树脂合成中的应用[J]. 化学与粘合, 1991(1): 30-31.
- [5] 刘以珑, 姜德峰, 张齐生, 等. TD 改性酚醛树脂胶作竹材胶合板胶粘剂的应用研究[J]. 林产工业, 1993, 20(1): 12-14.

统计资料

我国已建与在建中/高密度纤维板的生产能力

据中国林产工业协会纤维板专业委员会统计, 至 2004 年 1 月, 我国已建与在建中/高密度纤维板生产线共 444 条, 总的年设计生产能力达 1816 万 m^3 (未包括港、澳、台地区)。已建与在建中/高密度纤维板生产能力的前 10 省/区排名如下表所示, 其生产能力合计占全国总生产能力的 75%。

位次	省/区	年生产能力/万 m^3	生产线/条
1	山东	328	83
2	广东	190	35
3	广西	155	27
4	浙江	125	30
5	江苏	117	25
6	安徽	102	19
7	河北	91	23
8	江西	90	17
9	湖北	80	17
10	福建	75	19