

研究与开发

人工林木材的苯酚液化及树脂化研究 Ⅱ. 液化木基酚醛树脂的制备和性能表征

秦特夫, 罗 蓓, 李改云

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

摘要: 研究液化产物树脂化合成工艺, 表征液化木基酚醛树脂的物化性质, 评价树脂的胶合强度和木破率。结果表明, 采用一次缩聚的投料方式能简化操作工艺, 缩短合成时间。木材液化产物中残渣的过滤与否, 对树脂性能有一定程度的影响; 残渣含量高时, 影响较大; 残渣含量低时, 影响较小。当甲醛与苯酚的量比为 1.5 和 1.8 时, 利用含 11.0% 残渣的杉木液化产物和含 16.5% 残渣的杨木液化产物, 制备了性能优良的酚醛树脂。

关键词: 液化产物; 树脂化; 物化性质; 胶合强度; 酚醛树脂

中图分类号: TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2006)05-0008-03

Study on Liquefaction and Resinification of Plantation Grown Wood by Phenol Ⅱ. Preparation and Characterization of PF Resin from Liquefied Wood

QIN Te-fu, LUO Bei, LI Gai-yun

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

Abstract: The technique for preparing phenol formaldehyde (PF) resin from liquefied wood was studied and its physico-chemical property and bond quality were characterized. The results showed that the operation procedure was simple by adding formaldehyde totally at the beginning of the reaction. The residue in the liquefied product affected the property of resin from liquefied wood. When the residue content was high, the property of the resin from liquefied wood with residue was very different from that of resin from liquefied wood without residue. When the molar ratio of formaldehyde to phenol was 1.5 and 1.8, satisfactory resin was prepared from liquefied Chinese Fir with 11.0% residue content and from liquefied Poplar with 16.5% residue content.

Key words: liquefied product; resinification; physico-chemical property; bond quality; PF resin

许多研究表明, 木材在一定条件下液化后, 成为具有较高反应活性的液态物质, 可用于胶黏剂的制备。木粉在高温无催化剂作用下的苯酚液化产物、树皮在硫酸催化作用下的苯酚液化产物^[1]、木粉在酸性或碱性催化作用下的苯酚液化产物等各种液化产物, 与交联剂、固化剂等试剂反应, 可进一步制备酚醛树脂^[2-5]、聚氨酯树脂^[6]、环氧树脂^[7]等。液化木基酚醛

树脂与传统树脂相比, 具有生物降解性能, 且游离甲醛释放量低, 是一种新型环保胶黏剂。利用木材废弃物的液化产物制备环保型胶黏剂, 既可减少对石油产品的依赖, 又为解决现有胶黏剂的环境污染问题及生物材料综合利用提供了一条新的途径。

在对木材液化反应已进行充分研究^[8-9]的基础上, 本试验以木粉在苯酚中的液化产物为原料, 通过与甲醛反应制备液化木基酚醛树脂, 研究液化残渣、甲醛与苯酚的量比等因素, 对树脂物理化学性质及胶合性能的影响。

收稿日期: 2005-10-09; 修改稿: 2006-08-23

基金项目: “十五”国家科技攻关计划子课题“木材液化产物的树脂化研究”(2004BA515B0703)。

作者简介: 秦特夫(1954—), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

1 试验材料与方法

1.1 材料

杨木(*Populus×euramericana* cv. ‘I-214’)和杉木(*Cunninghamia lancedata*),分别采自辽宁沈阳新民林场和江西省大岗山林场,被粉碎成 20~80 目木粉,在干燥箱中于 105 ℃干燥 12 h,然后置于干燥器中备用。其余试剂均为分析纯。

1.2 方法

1) 液化木材的制备 在装有搅拌器和回流冷凝管的烧瓶中,加入质量分数为 1 : 3 : 0.09 的木粉、苯酚和硫酸催化剂,搅拌均匀,浸入预先加热至 110 ℃或 120 ℃的油浴锅中,分别反应 0.5 h 和 1 h,得到残渣率不同的木材液化产物。残渣率的测量方法同前^[9]。

2) 液化木基酚醛树脂的合成 将一定量的液化产物、氢氧化钠(质量分数 40%)和水依次加入反应釜中,开动搅拌机;缓慢加入甲醛溶液,使反应釜内液体的温度均匀升高至 60 ℃,并在此温度下反应 1 h;在 40 min 内使反应釜内液体温度均匀地升至 92 ℃,在此温度下继续反应 40 min;然后迅速用冷水冷却至 40 ℃以下,放料。

3) 胶黏剂的调制和胶合性能的测试 将液化产物树脂、花生壳粉和固化剂 Na₂CO₃ 按比例加入后,搅拌均匀,压制 3 层杨木胶合板,工艺参数为:施胶量(双面)125 g/m²;冷压压力 1.3 MPa,时间 10 min;热压压力 1.3 MPa,温度 145 ℃,时间 3 min。按照 GB/T 17657-1999 《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》I 类胶合板要求,检测胶合强度和木破率。

2 结果与讨论

2.1 液化产物残渣率对树脂物化性质的影响

表 1 不同残渣率的液化杉木、杨木制备的酚醛树脂与传统酚醛树脂(CoPF)的性质比较

Tab. 1 Properties of PF resins from liquefied wood with different residue contents and conventional PF resin

树脂编号	残渣率/%	黏度/(mPa·s)	pH	固体含量/%	聚合时间/s	游离苯酚含量/%	游离甲醛含量/%
杉 0.5	—	595	12.0	55.8	187	0.19	0.24
杉 0.5a*	31.9	699	12.1	49.1	220	5.18	0.23
杉 1	—	628	12.4	54.2	181	0.06	0.24
杉 1a*	11.0	666	11.5	52.7	232	0.81	0.23
杨 0.5	—	586	11.8	54.9	190	0.02	0.22
杨 0.5a*	37.9	759	11.3	49.5	235	3.13	0.22
杨 1	—	687	12.0	54.0	165	0.10	0.23
杨 1a*	16.5	713	11.4	52.9	200	0.56	0.22
Co PF	—	726	10.5	55.0	206	1.37	0.18

注:树脂编号中 0.5 和 1 代表液化反应时间分别为 0.5 h 和 1 h;合成树脂原料的量比为 $n(\text{F}):n(\text{P})=1.5$;—表示液化产物中的残渣被过滤,a* 表示液化产物中的残渣未被过滤。Co PF:外购。

万方数据

由表 1 可知,以含有残渣的杉木液化产物为原料合成的树脂,随着液化产物残渣率由 11.0% 增加到 31.9%,树脂的黏度增大,固体含量降低,游离苯酚含量明显上升;杨木液化产物合成树脂的性质随着残渣率的变化结果与杉木相似。因为合成树脂的配方和工艺相同,则导致其性质差异的原因应归于木材液化产物的性质。当木材在苯酚溶剂中被液化时,在一定范围内,随着反应时间的延长和反应温度的提高,木材的液化程度逐渐上升,表现为残渣率逐渐降低。木材在液化过程中主要发生分解、酚化和再缩聚三种反应,这三种反应主宰着整个液化动力学过程,也决定着液化产物的结构特征。因此,随着反应条件的不同,液化产物的残渣率和结构特征不同,导致木材液化产物的性质不同。

由不含残渣和含有残渣的液化产物制备的树脂相比,前者的黏度较低,固体含量较高,聚合时间较短,游离苯酚含量显著降低,说明残渣的存在与否对树脂性能有一定影响。但在残渣率比较低时,液化产物树脂的各项性质虽稍有不同,但仍能满足制备树脂的要求。比如,杉 1a* 和杨 1a* 树脂的游离苯酚含量分别为 0.81% 和 0.56%,满足 GB/T 14732-1993《木材工业胶粘剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂》中一般热压胶合板用酚醛树脂的技术指标要求($\leq 1.5\%$)。因此,从简化操作工艺、降低生产能耗和提高效率的角度来看,当液化产物的残渣率较低时,可以不经过滤而直接用于制备树脂。

2.2 甲醛与苯酚的量比对树脂物化性质的影响

如表 2 所示,以杉木液化产物为原料制备的树脂,随着甲醛与苯酚量比的增大,树脂的黏度逐渐增加,游离苯酚含量显著降低,pH 值和游离甲醛含量几乎不变,固体含量和聚合时间略有变化。从总体上

表 2 不同甲醛与苯酚量比制备的液化木基 PF 和 CoPF 的性质比较

Tab. 2 Properties of PF resins from liquefied wood with different molar ratios of formaldehyde to phenol and conventional PF resin

树脂编号	$n(\text{F}):n(\text{P})$	黏度/(mPa·s)	pH	固体含量/%	聚合时间/s	游离苯酚含量/%	游离甲醛含量/%
杉 1.2	1.2	648	11.4	50.7	220	3.37	0.24
杉 1.5	1.5	666	11.5	52.7	232	0.81	0.23
杉 1.8	1.8	743	11.5	52.0	194	0.48	0.26
杨 1.2	1.2	647	11.5	49.8	214	2.51	0.21
杨 1.5	1.5	713	11.4	52.9	200	0.56	0.22
杨 1.8	1.8	721	11.5	52.1	178	0.05	0.24
Co PF	—	726	10.5	55.0	206	1.37	0.18

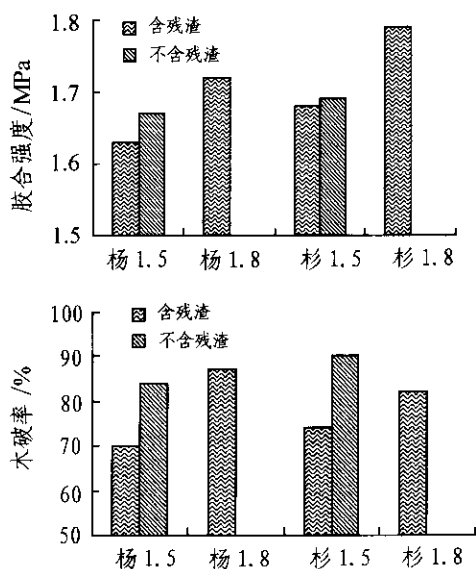
注:液化反应条件为:温度 120 ℃,时间 1 h,液比 3,催化剂用量 3%;杉木和杨木液化产物的残渣率分别为 11.0% 和 16.5%。

看,随着甲醛用量的增加,杨木和杉木液化产物制备树脂的性质变化规律相似。这表明可以采用杨木和杉木的混合液化产物制备树脂,使木材液化技术具有重大的实际应用价值。

液化产物中含有游离苯酚,以及木材分解、酚化产生的各种酚类物质。这些酚类物质和游离苯酚相似,具有较高的反应活性,在碱催化下能与甲醛反应,形成交联的网状高聚物。当甲醛加入量较少时,不足以和体系中的游离苯酚和酚类物质充分反应,因此树脂中游离苯酚含量较高。当增加甲醛的加入量时,游离苯酚及酚类物质和甲醛发生反应,被逐渐消耗,致使树脂中游离苯酚的含量逐渐减少。从表 2 结果可知,当甲醛与苯酚的量比增加至 1.5 时,树脂中的游离酚含量满足 GB/T 14732-1993 中一般热压胶合板用酚醛树脂的技术指标要求($\leq 1.5\%$)。

2.3 液化木基酚醛树脂的胶合性能

由液化木基酚醛树脂压制胶合板的胶合强度和木破率如图 1 所示。随着甲醛与苯酚的量比由 1.5 增加到 1.8,胶合强度和木破率均有所增加。比较过滤与不滤残渣液化产物制备的树脂,发现前者的胶合强度和木破率比后者稍高,但无较大差别。这进一步说明当残渣率较低时,液化产物可不滤残渣而直接用于制备树脂。



注:树脂代号中 1.5、1.8 分别表示甲醛与苯酚的量比;未过滤残渣的杨木、杉木液化产物的残渣率分别为 16.5%、11%。

图 1 由液化木基酚醛树脂压制胶合板的胶合强度和木破率
Fig. 1 Shear strength and wood failure of plywood bonded with PF resin from liquefied wood

当树脂化条件相同时,杉木液化产物制备树脂的胶合强度高于杨木液化产物制备的树脂。其原因可

能是杉木液化产物的残渣率比杨木液化产物的稍低;同时,2 种木材的主要化学成分含量和结构特征稍有不同,其液化产物性质存在差异。

3 结论

1) 将甲醛一次加入液化产物中进行加成和缩聚反应,操作简单,是木材液化产物制备酚醛树脂的适宜方法。

2) 木材液化产物中的残渣过滤与否,对树脂性能有一定程度的影响。当残渣率较低时,液化产物可不过滤,直接用于制备树脂。

3) 当甲醛与苯酚的量比为 1.5 和 1.8 时,由含 11.0% 残渣的杉木液化产物和含 16.5% 残渣的杨木液化产物制备的酚醛树脂的游离苯酚含量显著降低,满足一般热压胶合板用酚醛树脂的技术指标要求,胶合板的胶合强度和木破率满足国家标准要求。

参考文献:

- [1] SANTANA M, BAUMANN M. Phenol-formaldehyde plywood adhesive resins prepared with liquefied bark of Black wattle[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1996, 16(1): 1-19.
- [2] MALDAS D, SHIRAISHI N, HARADA Y. Phenolic resol resin adhesives prepared from alkali-catalyzed liquefied phenolated wood and used to bond hardwood [J]. J Adhesion Science Technology, 1997, 11(3): 305-316.
- [3] ALMA M H, MALDAS D, SHIRAISHI N. Resinification of NaOH-catalyzed phenolated wood-phenol mixture with formalin for making molding materials[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002, 16(8): 1141-1152.
- [4] LIN L Z, YOSHIOKA M, YAO Y G, et al. Preparation and properties of phenolated wood/phenol/formaldehyde cocondensed resin[J]. J Appl Poly Sci, 1995, 58(8): 1297-1304.
- [5] ALMA M H, YOSHIOKA M, YAO Y G, et al. Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin[J]. Wood Science and Technology, 1998, 32(4): 297-308.
- [6] TOHMURA S I, LI G Y, QIN T F. Material recycle of waste wood for the wood-based isocyanate adhesives[C]. 7th Pacific rim bio-based composites symposium, Nanjing, China, 2004, 1: 151-158.
- [7] KOBAYASHI M, TUKAMOTO K, TOMITA B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins[J]. Holzforchung, 2000, 54(1): 93-97.
- [8] 李改云, 秦特夫, 黄洛华. 酸催化下苯酚液化木材的制备与表征 [J]. 木材工业, 2005, 19(2): 28-31, 42.
- [9] 罗蓓, 秦特夫, 李改云. 人工林木木材的苯酚液化及树脂化研究 I. 液比和催化剂对液化反应的影响[J]. 木材工业, 2005, 19(6): 15-18.

(责任编辑 向 琴)