

综 述

# 植物酚类 PF 树脂胶的研究现状及发展趋势

郑 凯<sup>1</sup>, 闫 振<sup>2</sup>, 常建民<sup>1</sup>

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 国家林业局, 北京 100714)

**摘要:** 利用植物酚类化合物代替苯酚制备酚醛树脂胶黏剂,可扩大酚类原料来源,降低生产成本,并促进资源的可持续利用。通过对木素胶黏剂、单宁胶黏剂、木材液化产物胶黏剂和木材热解油胶黏剂的研究进展和现状进行系统归纳,指出目前植物酚类化合物胶黏剂存在的问题,并对其发展做出了预测。

**关键词:** 植物酚类化合物; 酚醛树脂胶黏剂; 可持续性发展

中图分类号:TQ432 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2007)01-0009-03

## Plant-based Phenolic Compounds as Raw Materials for Replacing Petroleum Phenol in the Formulation of Resol

ZHENG Kai<sup>1</sup>, YAN Zhen<sup>2</sup>, CHANG Jian-min<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. State Forestry Administration, Beijing 100714, China)

**Abstract:** The utilization of plant-based phenolic compounds enlarges the sources of raw materials, reduces cost, and promotes implementation of sustainable development. This paper reviews the research on adhesives derived from lignin, tannin, wood liquefaction, and oil pyrolysis. In order to obtain wider application of these adhesives, it also indicates that it should be necessary to further explore the mechanism of these adhesives, strengthen the modification studies, further lessen the cost, and continue to expand the sources of new raw materials.

**Key words:** plant-based phenolic compounds; PF adhesive; sustainable development

近 20 多年来,我国的人造板工业发展迅猛。国家林业局统计数据表明,2005 年我国人造板年总产量为 6 393 万 m<sup>3</sup>,我国人造板产量已居世界首位。胶黏剂作为人造板生产的重要原料,是影响人造板性能和产量的关键因素。在“三醛胶”中,酚醛树脂胶(PF)是仅次于脲醛树脂胶(UF)用量的第二大木材用胶黏剂。因其具有优异的胶接强度、良好的耐水性、耐热性及化学稳定性,是目前室外用人造板的主要用胶。

然而,由于石油储量的减少和油价的不断上涨,给以石油为原料的 PF 树脂胶的生产带来了诸多不稳定因素,导致 PF 胶原料成本提高。近年来,国际社会对环境保护和对可再生资源利用的重视程度不断提高。利用天然可再生资源,开发适合木材工业使用的绿色环保型胶黏剂的研究,越来越受到重视。

### 1 植物酚类化合物制备酚醛树脂的研究现状

我国植物资源十分丰富,每年可产生 7 亿多 t 农作物秸秆,每年木材加工剩余物产量可达 2 亿 t<sup>[1]</sup>。开发植物高效利用技术,提高其产品经济价值,已经成为我国亟待解决的问题。利用植物中的多酚类物质替代苯酚制造 PF 树脂胶,不仅扩大了原材料来

收稿日期:2006-03-13; 修改稿:2006-12-15

基金项目:引进国际先进农业科技技术(948 计划)“木材剩余物真空热解工艺及热解油制胶技术”。

作者简介:郑凯(1981—),男,北京林业大学材料科学与技术学院硕士研究生。

源,降低了木材用胶的生产成本,提高了经济效益,也促进资源的可持续利用,在木材工业的未来发展过程中有着广阔的前景。目前,植物酚类制胶的种类有:

### 1.1 木素胶黏剂

木素是仅次于纤维素世界储量第二的天然可再生资源,木材中木素的含量约占 20%~40%。是一种高度支化,由苯基丙烷单元组成,具有三维结构的聚合物,彼此通过 C—C 或 C—O—C (醚)键联结在一起。愈疮木基丙烷结构中,芳环上有游离的 C<sub>5</sub> 位,即酚羟基的邻位,是能够进行交联的游离空位,这是木素作胶黏剂的主要依据<sup>[2]</sup>。此外,由于邻近羰基的激发,羟甲基也可被引入木素单元某些侧链位置上。目前,木素在胶黏剂方面的应用,一般是利用亚硫酸盐法和硫酸盐法制浆的副产物,即亚硫酸盐木素和硫酸盐木素作为原料,不仅可降低造纸废液对环境的污染,而且也能降低 PF 树脂成本。在一定条件下,可用硫酸盐木素或黑液替代 30%~60% 的苯酚生产 PF 树脂胶<sup>[3]</sup>。

尽管人们对木素胶进行了许多研究,但目前真正成功应用于生产中的例子并不多。原因是市场上所得的木素与 PF 树脂相比变异性较大,并且反应活性低,在大多数情况下,还需将其进行去离子化、超滤和阳离子转化后才能应用<sup>[4]</sup>。此外,木素胶黏剂用于人造板生产,要求热压温度较高;而且胶的黏度较大,施胶操作困难<sup>[5]</sup>,影响了木素胶黏剂的应用推广。为了提高亚硫酸盐木素和硫酸盐木素的反应活性,人们对其进行了各种改性,常用的改性方法有羟甲基化、酚化、环氧化和聚氨酯化等。

### 1.2 单宁胶黏剂

单宁是具有酚类特性的化合物,作为胶黏剂原料的单宁主要是凝缩单宁,是由缩合度不同的类黄酮单体组成,广泛存在于植物的杆、皮、根及果实中,是目前用作木材胶黏剂的最成功的一种森林资源<sup>[6]</sup>。作为一种多酚化合物,类黄酮的 A 环具有较高的反应活性,在催化剂条件下可与甲醛加成,然后再与 B 环反应,形成高分子化合物,通过固化剂作用生成热固性高聚物。

国外利用单宁制备木材工业用胶黏剂的研究始于 1950 年,并得到了耐用性优于脲醛树脂好的单宁胶黏剂<sup>[7]</sup>。此后,关于单宁胶的研究迅速发展。目前成功利用的单宁胶原料主要有黑荆棘树皮、落叶松树皮等,此类胶黏剂最大特点是游离甲醛含量低。美国利用南方松树皮抽提物与间苯二酚混合,可取代

50% 的苯酚-间苯二酚-甲醛树脂,用于冷固性木工用胶。新西兰每年处理辐射松树皮抽提物 4~5 万 t,用作胶合板和刨花板胶黏剂,日本则利用落叶松树皮抽提物与甲醛反应作为木材胶黏剂用。

我国利用单宁制备木材用胶黏剂的研究始于 20 世纪 70 年代,已成功地研制出苯酚取代率为 70% 的落叶松单宁胶,并解决了单宁与甲醛反应的多个难点<sup>[8]</sup>。通过与内蒙古某栲胶制品有限责任公司合作,已经将粉状落叶松单宁胶黏剂用于人造板生产。实践也证明,这是一种低毒、环保的新型木材胶黏剂。

### 1.3 木材液化产物胶黏剂

木材液化是指在某些有机物的存在下,将木材转化为液体的热化学过程。酚存在下木材液化后的液体产物经过处理,可作为生产胶黏剂的原料<sup>[9]</sup>。Mitssllnaga 等<sup>[10]</sup>利用 BF<sub>3</sub> 为催化剂将树皮或单宁在酚液体中加热液化,并制备出木材胶黏剂。Ono 等<sup>[11]</sup>以硫酸作为催化剂,将木材液化制备 PF 树脂,具有优良的胶合性能、耐水性能和弯曲性能。张求慧等<sup>[12]</sup>也对木材液化产物改性 PF 树脂进行了相关研究,制成的胶黏剂可应用于生产胶合板。

利用木材液化生产胶黏剂,具有广阔的前景,但目前工艺还不成熟。木材液化是在某些有机物的存在下进行,可以一定程度上降低反应温度,达到节约能源的目的,但液化剂的使用却增加了工艺的复杂性;其次,由于液化剂主要是毒性较大的苯酚,存在不同程度的环境污染<sup>[12]</sup>;三是在工业生产中还需考虑操作人员的健康和安全等。这些问题在一定程度上阻碍了木材液化在实际生产中的推广和应用,木材液化技术还有待进行更深入的研究。

### 1.4 快速热解油胶黏剂

快速热解液化是在传统裂解基础上发展起来的一种新技术。采用超高加热速率,产物停留时间超短,裂解温度适中,生物质中的有机高聚物分子,在隔绝氧气或有限氧的条件下,迅速断裂为短链分子,从而获得液体产品,这种液体产品被称为热解油或生物油<sup>[13]</sup>。富含木素和单宁的植物原料热解油,其主要成分是酚类物质。快速热解油胶黏剂是以热解油和苯酚为原料,用于 PF 树脂胶的合成。

20 世纪 80 年代末期,美国可再生能源实验室首先进行了热解油制造人造板用胶黏剂的研究。该机构利用锯末、树皮和其他生物质材料研制出“类苯酚”油状物,从中提取的酚类物质可代替大约 50% 的苯酚用于 PF 树脂胶的制备<sup>[14]</sup>。2000 年,希腊胶黏剂

研究协会的研究人员成功开发了热解油制造胶黏剂的技术。试验结果表明,改性后的热解油可代替 50% 的苯酚用于制造胶黏剂,这种新型胶黏剂可用于 OSB 和胶合板生产<sup>[15]</sup>。Carlos Amenchén 等<sup>[16]</sup>进行的针叶树树皮真空热解油 PF 树脂胶制造 OSB 的研究发现,由树皮热解产生的富酚类热解油,可代替苯酚与甲醛反应制备甲阶 PF 树脂,压板试验证明,其产品性能可以满足加拿大 OSB 产品标准。目前美、加两国已经开发出热解油 PF 树脂胶的制备方法与制板技术,并已在一些人造板企业得到应用。

目前,国内对热解油生产和应用方面的研究主要集中于热解油在能源方面的应用,对热解油制备胶黏剂的研究还未见相关报道。

## 2 植物酚类化合物胶黏剂的现存问题

### 2.1 胶液黏度大

用作胶黏剂原料的植物酚类化合物均为天然高分子或部分降解的高分子聚合物,所以此类胶黏剂的分子量高,黏度大,给人造板生产过程中的施胶等操作带来不便;而且影响涂布的均匀性;还会影响胶黏剂在木材表面的润湿和黏附。由于胶的黏度高,需要研制适合施胶的设备,如提高系统的压力。进一步的研究应着重于降低此类胶黏剂的黏度,改善其流动性,使其更易在人造板连续化生产中应用。

### 2.2 胶合强度低

天然酚类物质分子量大、结构复杂,酚环上的反应活性点少,而且空间位阻作用明显,因此甲醛反应的能力远不及苯酚,其反应不易形成深入牢固的交联,造成胶合强度较低、耐湿性较差,在一定程度上限制了此类胶的应用范围。寻找适合改性天然酚类物质的方法,是提高此类胶强度的有效途径之一。

### 2.3 适用期短

由于天然酚类物质提取过程各异,并且受到与甲醛反应活性的影响,导致此类胶黏剂在存储过程中黏度上升,很快失去胶接性能。延缓此类甲阶树脂在储存过程中的交联反应,延长其适用期,也已成为扩大其应用的重要研究方向之一。

### 2.4 色深

由于受到天然酚类化合物提取条件的影响,此类胶黏剂的颜色一般较深,影响了人造板成品的木材天然颜色。为防止因透胶造成的表面污染等问题,制作胶合板时常采用增加表板厚度的方法。因此,如何改善胶黏剂的颜色,也是今后主要的研究课题。

## 3 植物酚类化合物胶黏剂研究的发展趋势

近年来,国内外利用植物原料资源制备胶黏剂的研究逐渐兴起,新技术和新工艺不断出现。但在世界范围内可再生资源胶黏剂的大规模应用仍处于一个初级阶段,利用天然可再生资源生产胶黏剂,为数量巨大的木材加工剩余物和非木材天然可再生资源找到了一条高效益、高附加值的利用途径,具有巨大的推广价值和社会意义。

### 3.1 加强胶黏剂合成机理研究

各种天然酚类化合物中的活性基团和反应点,是其与甲醛反应合成胶黏剂的关键所在。但是由于各种酚类化合物结构复杂,反应过程影响因素较多,目前对此类胶黏剂合成机理的研究还很欠缺,很多解释都仅仅停留在假设阶段。利用现代仪器分析手段,加强胶黏剂合成机理的研究对植物酚类化合物胶黏剂的进一步开发有着重要的意义,同时也将为此类胶黏剂性能改进研究提供理论依据。

### 3.2 加强胶黏剂的改性研究

由于天然酚类化合物结构复杂,分子量大,导致合成的胶黏剂的性能受到了一定影响,如前面提到的黏度大、强度较低、适用期短等,影响胶黏剂的使用,限制其应用范围。通过各种途径对胶黏剂进行改性,是改善此类胶性能的有效途径。如加入稀释剂降低其黏度;采取共混或共聚提高其胶接强度等。目前国内外对单宁和木素胶黏剂的改性已取得了一定进展,但对木材液化产物和热解油制备胶黏剂的改性研究还不多。还需要通过调整合成工艺和加入各种助剂,提高此类胶黏剂性能。

### 3.3 降低生产成本

由于世界石油价格持续走高,使得国内外利用植物酚类化合物制备胶黏剂的研究逐渐兴起,一些产品也已经展现出了一定的价格优势。然而,要使此类胶黏剂保持长久的竞争力,还必须进一步降低生产成本,即苯酚的代替量要达到 40% 以上,而且天然酚类物质的价格不能高于苯酚价格的 50%<sup>[16]</sup>。下一步的研究应着重于在植物酚类物质提取工艺的设计和胶黏剂合成的工艺两方面寻找突破口。

### 3.4 保证和扩大原料来源

植物酚类化合物胶黏剂的产业化发展必须以充足的原料为基础。目前我国植物酚类化合物资源的利用还十分有限,应进一步扩展原料来源,寻找富含多元酚物质的植物和非植物原料,如生活垃圾等。建立

(下转第 14 页)

状,主要集中在木材染色用染料的选择和防止光变色措施等方面的研究。随着室内装饰业和家具业的迅速发展,对染色木材需求量的增加,提高染色木材的性能就成了当务之急。笔者认为,今后的研究应继续开展和探索以下几个方面:

- 1) 开发研制木材染色工艺、染色方法以及调色技术,丰富木材表面涂饰性的研究内容;
- 2) 加强光变色防止措施和染色基质(木材)改性的研究,改善和提高染色木材的耐光性;
- 3) 在染料工艺上,尽量选择工艺简单、环境污染小的路线和品种,积极开发、筛选适合木材染色的蒽醌型染料,提高染色木材的耐光性能;
- 4) 筛选高吸尽率(提高染料利用率)、高固色率、小浴比、快速、低温染色的染料;
- 5) 开发染料染色助剂,增强染料的分散性、溶解性、稳定性,开发染料应用助剂,使染料物尽其用;
- 6) 开发染料新用途,如发展功能性染料等。

#### 参考文献:

- [1] 基太村洋子. 染色木材的耐光性[C]. 第 29 回日本木材学会大会研究发表要旨集,1979(182).
- [2] [苏]卡隆塔罗夫. 纺织物染色的稳定性[M]. 王建荣译. 北京:纺织工业出版社,1989.
- [3] 郭洪武. 涂饰染色单板光变色规律及抑制的研究[D]. 中国林科

院博士论文,2006.

- [4] 李坚,刘一星,段新芳. 木材涂饰与视觉物理量[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,1998.
- [5] 程允昌. 染色[M]. 北京:中国纺织出版社,1992.
- [6] 基太村洋子,東野正,黑須博司. 木材的染色性(第 4 报)着色量和耐光性[C]. 木材学会志,1989,第 31 回.
- [7] 周宇. I-214 杨木单板染色及光变色的研究[D]. 中国林科院博士论文,2003.
- [8] 基太村洋子,黑須博司,大橋勝彦. 木材及染色木材的耐光性—不同波长氙光的变褪色影响[C]. 日本木材学会大会研究发表要旨集,1987,231.
- [9] 櫻川智史他. 木材的染色与光变色防止[J]. (日)木材工業,1996,51(3):102-106.
- [10] 基太村洋子. 木材的染色机构以及木材成分的染色性与染料溶液的渗透性[R]. 森林总研报告,1994(367):1-52.
- [11] 酒井温子. 木材的多色染(第 3 报)[R]. 奈良县林试木材加工资料,1998(27):33-36.
- [12] [美]Zeno W 威克斯, Frank N 琼斯, S Peter 柏巴斯. 有机涂料科学与技术[M]. 经桴良,姜英涛译. 北京:化学工业出版社,2002.
- [13] 櫻川智史他. 木材的染色与光变色防止[R]. 静冈工业技术中心,1994(39):21-24.
- [14] 平林靖彦. 壳聚糖进行木材表面改性 IV:用间接自然光和荧光灯照射壳聚糖前处理材的耐光性[J]. 塗装工学,1991,26(1):31-39.
- [15] 峯村伸哉,梅原藤雄,佐藤光秋. 木材的调色(第 2 报)[R]. 林场试验场研究报告,1995(84):28-46.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 11 页)

森林“三废物”的回收机制,并扩大农业废弃物的利用范围,以保证原料的充足、持续和稳定的供给,提高资源利用率。充足的原料将为植物酚类化合物胶黏剂的发展提供保证。

#### 参考文献:

- [1] 姜征. 农作物秸秆 OSB 与 MDF 的制造技术[J]. 木材工业,2005,19(1):45-49.
- [2] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京:中国林业出版社,1999.
- [3] 李建章,周文瑞,黄华云,等. 木素-UF 胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂,1996(6):4-6.
- [4] A 皮齐[南非]. 木材胶粘剂化学与工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1989.
- [5] 李忠正,乔维川. 工业木素资源利用的现状与发展[J]. 中国造纸,2003,22(5):47-51.
- [6] 唐星华,饶厚曾. 胶粘剂生产技术问答[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [7] 卢庆曾. 国外木工胶粘剂文集[C]. 北京:中国林业出版社,1991.
- [8] 孙达旺. 栲胶生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1995.

- [9] 张求慧,赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化[J]. 北京林业大学学报,2003,25(6):74-79.
- [10] Mitsunaga T, Kondo O, Abe I. The phenolations of bark extracts in the presence of boron trifluoride and the reactivities of the products with formaldehyde[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41(2):200-205.
- [11] Ono H, Yamada T. Cellulosic materials-potential source for adhesives [C]. Chemistry and Adhesion 2000 China Adhesion Scientific Symposium, 2000:44-49.
- [12] 张求慧,赵广杰. 木材液化技术研究现状及产业化发展[J]. 木材工业,2005,19(3):5-7.
- [13] 刘守新,张世润. 生物质的快速热解[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):95-101.
- [14] Nrel Technology Brief. NREL turning biomass into adhesives and plastics[R]. National Renewable Energy Laboratory,1994.
- [15] Tsiarzi S, Athanassiadou E. Wood adhesives made with pyrolysis oil[J]. Pyrolysis Network,2000(10):10-11.
- [16] Chan F D, Riedl B, Wang X M, et al. Performance of pyrolysis oil-based wood adhesive in OSB [J]. Forest Prod J, 2001(52):31-38.

(责任编辑 鲍加芬)