

研究与应用

落叶松树皮热解油替代部分苯酚 合成酚醛树脂胶的研究

严玉涛, 张世锋, 李建章, 董友明

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 为降低酚醛树脂胶(PF)生产成本,提高木材废弃物利用率,利用落叶松树皮热解油部分替代苯酚合成PF胶,探讨其用量对PF树脂胶性能的影响,并进行成本分析。结果表明:落叶松树皮热解油-PF胶具有良好的胶合性能,制备的胶合板可满足GB/T 9846.3-2004中I类胶合板的强度要求,且生产成本降低。

关键词: 落叶松; 树皮; 热解油; 酚醛树脂; 胶黏剂; 胶合板; 胶合强度

中图分类号: TQ433.431; TS653.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2013)04-0013-04

Performance of Phenol Formaldehyde Resin Partially Substituted with *Larix gmelinii* Bark Pyrolytic-Tar

YAN Yu-tao, ZHANG Shi-feng, LI Jiang-zhang, DONG You-ming

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Pyrolytic-tar made from *Larix gmelinii* bark was used as a partial substitution for phenol to reduce cost of phenol-formaldehyde (PF) adhesive and increase utilization efficiency of wood waste. The effects of substitution rate, formaldehyde/phenol molar ratio and sodium hydroxide content on the bonding strength of plywood as well as the adhesive costs were evaluated. The results showed that the bonding performance of plywood made with the pyrolytic-tar modified PF resin could meet the Chinese National Standards GB/T 9846.3-2004 required for I-level plywood.

Key words: *Larix gmelinii*; bark; pyrolytic-tar; PF resin; adhesive; plywood; bonding strength

酚醛树脂(PF)具有胶合强度高、耐沸水性能好、耐候、耐腐等优点,被广泛应用于木材工业,其用量仅次于脲醛树脂(UF)。但PF树脂的生产成本高,随着生产原材料苯酚价格的不断升高,使其应用受限。因此,利用廉价环保的生物质原材料替代苯酚合成PF树脂,日益受到重视^[1-2]。

落叶松树皮热解油是木材颗粒物在隔绝氧气的条件下,迅速加热至500~600℃裂解得到的产物,其成分极为复杂,含有大量的酚类物质,如苯酚、甲酚、邻苯二酚、愈创木酚和邻苯三酚等,同时还含有大量结构不详的其他芳香族化合物,以及羧酸、醛类以及醇类化合物等。由于落叶松树皮热解产物中的酚羟基含量高于木素,甲氧基含量低于木素,具有很高的反应活性,且原料来源广泛、可再生,因而有望部分替代苯酚原料制备PF树脂,以降低PF树脂胶的成本和毒性,应用前景广阔^[3-6]。

收稿日期: 2013-01-07; 修改日期: 2013-05-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金(TD2011-12); 北京市教育委员会公建项目专项资助“木质材料高校加工利用技术”。

作者简介: 严玉涛(1988—),男,北京林业大学材料科学与技术学院硕士。

通讯作者: 张世锋,男,北京林业大学材料科学与技术学院副教授。

基于此,笔者选取廉价且富含酚类物质的落叶松树皮为原料,以其热解油替代部分苯酚,合成树皮热解油-PF 树脂胶黏剂,通过对原料配比进行研究,及与常规 PF 树脂胶进行性能与成本的对比分析,旨在树皮热解油-PF 树脂胶的实际生产和应用提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 落叶松(*Larix gmelinii*)树皮热解油:自制,密度 1.11 g/cm^3 ,含水率 $30\% \sim 35\%$,黏度 9.45 s (20°C),pH 值 $2 \sim 3$ 。

2) 试剂:苯酚;甲醛,质量分数为 37% ;催化剂 NaOH。均为分析纯。

3) 杨木(*Poplar* spp.)单板:幅面 $400 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$,厚度 1.5 mm ,含水率 $8\% \sim 12\%$ 。

1.2 主要设备

热压机、万能力学试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 胶黏剂的制备

将苯酚、NaOH 和适量水投入到反应釜中,搅拌 10 min ,升温至 $40 \sim 42^\circ\text{C}$;加入部分甲醛(占总添加量的 80%),在 45 min 内升温至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,保温 20 min ;在 $10 \sim 15 \text{ min}$ 内加热至沸腾,保温 10 min ,后降温至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$;加入落叶松树皮热解油和剩余甲醛,在 10 min 内升温至 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$;保温,测黏度,待黏度合适时,降温至 40°C 出料。

1.3.2 胶合板的制备

制备三层胶合板,填料面粉添加量为 $10\% \sim 15\%$;涂胶量 300 g/m^2 (双面);热压温度 150°C ,热压压力 1.1 MPa ,热压时间 70 s/mm 。

1.3.3 试验设计

由于树皮热解油成分复杂,添加量过多会导致合成胶黏剂性能降低,因此,在不降低树脂主要性能的前提下,热解油替代苯酚的比例宜低于 50% [7]。

根据甲醛和苯酚的官能度,两者比例为 $1.5:1$ (以物质的量计,以下同)时,PF 树脂的结构最合理;但考虑木材胶接初期,需要有足够多的二羟甲基含量,因此,甲醛与苯酚的比例为 $(2.0 \sim 2.1):1$ 时,实际生产合成树脂的胶合强度较高。采用成分复杂的

落叶松树皮热解油部分替代苯酚合成 PF 树脂时,甲醛与苯酚的比例宜高于 2.1 。

若甲醛与苯酚的量比为 $(1.5 \sim 2.0):1$,NaOH 的用量为苯酚用量的 $0.2 \sim 0.3$ 倍时,合成树脂的固化速度最快;在实际使用时,为了提高树脂的水溶性,通常取 NaOH 用量与苯酚的比值 >0.5 [8-9]。

综合考虑确定的单因素试验方案,列于表 1。树皮热解油用量,以其质量相对于甲醛/苯酚的量比为 2.1 时苯酚的质量百分比计。

表 1 PF 树脂胶合成试验方案

Tab. 1 Synthesis of pyrolytic-tar PF resin adhesive

变量因子	变量取值	固定因子
1 落叶松树皮热解油用量/%	0、10、20、30、40、50	$n(\text{F}):n(\text{P})=2.4$; $n(\text{NaOH}):n(\text{P})=0.6$
2 $n(\text{F}):n(\text{P})$	1.8、2.0、2.2、2.4、2.6	落叶松树皮热解油用量为 20% ; $n(\text{NaOH}):n(\text{P})=0.6$
3 $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$	0.2、0.3、0.4、0.5、0.6	落叶松树皮热解油用量为 20% ; $n(\text{F}):n(\text{P})=2.4$

1.4 性能测试

1) PF 树脂胶的性能,参照 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》进行测定。

2) 胶合板的胶合强度,依据 GB/T 9846.3-2004《胶合板 第 3 部分:普通胶合板通用技术条件要求》,按照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 I 类胶合板的检测方法进行。

2 结果与讨论

2.1 不同因素对树皮热解油-PF 树脂胶性能的影响

2.1.1 树皮热解油用量

由于树皮热解油-PF 树脂合成后期黏度上升较快,易造成树脂黏度过大,因此本试验通过控制反应时间,将黏度控制在 $13 \sim 18 \text{ s}$ (20°C)。在甲醛/苯酚的量比为 2.4 、NaOH/苯酚的量比为 0.6 时,树皮热解油用量对 PF 树脂胶性能的影响如图 1 所示。

图 1 显示,随着苯酚替代量的增加,树皮热解油-PF 胶的固体含量在 $40\% \sim 45\%$ 之间上下波动,变化不明显。其原因是:虽然树脂固体含量受反应缩聚程度的影响,但通过对反应过程中反应终点树脂黏度的控制,使得最终合成树脂的缩聚程度基本相似。pH 呈略微下降的趋势,原因可能是树皮热解油中含有的羧酸类物质,对碱起到中和与稀释作用所致。

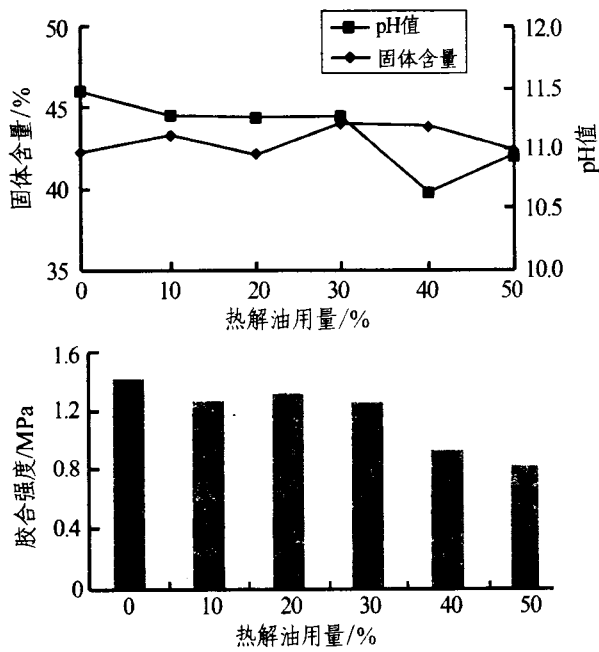


图 1 落叶松树皮热解油用量对 PF 树脂胶性能的影响

Fig. 1 Effects of phenol replacement rate on properties of PF resin

尽管树皮热解油反应活性较高,但因其中存在一些不能参与反应的物质(醇类、酯类等),其反应活性位点比苯酚少,因而随着树皮热解油用量的增加,胶合板的胶合强度降低^[4]。当树皮热解油替代苯酚的用量达 50% 时,胶合板的胶合强度为 0.82 MPa,仍满足 GB/T 9846.3-2004 中 I 类胶合板(杨木) ≥ 0.70 MPa 的强度要求,说明树皮热解油替代苯酚合成 PF 树脂胶具有可行性。当替代量为 20% 时,胶合板的胶合强度高达 1.32 MPa,远超过标准最低限值要求。

2.1.2 甲醛/苯酚的量比

当 NaOH/苯酚的量比为 0.6、树皮热解油用量为 20% 时,甲醛/苯酚的量比对 PF 树脂胶性能的影响,如图 2 所示。

由图 2 可知,随着甲醛/苯酚的量比增大,树脂胶的固体含量和 pH 值总体呈下降趋势,这可能是因为随着甲醛溶液用量的增加,体系中水分的含量增加,由于稀释作用导致^[10]。

胶合强度最大值出现在甲醛/苯酚的量比为 2.4 时,原因是如果甲醛/苯酚的量比较低,苯酚和甲醛之间不能形成足够多的二、三羟甲基,固化时不能充分缩聚形成网状交联结构^[8]。此外,合成树脂的平均相对分子量较小,黏度低,树脂过分渗透,不能在木材

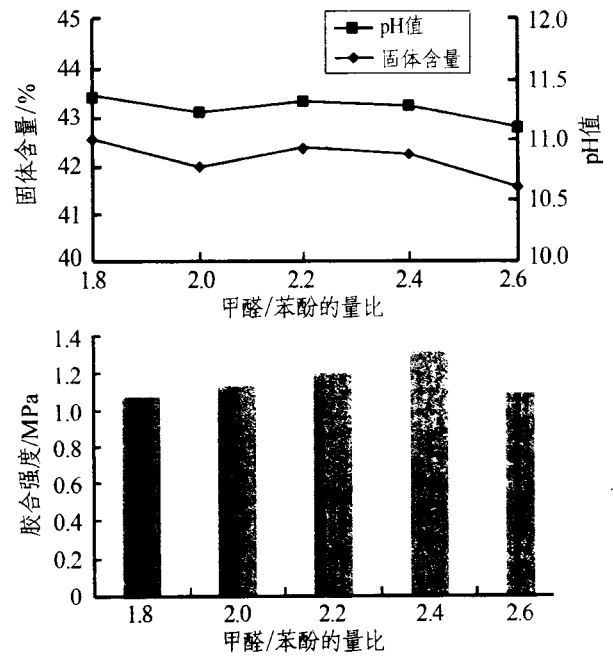


图 2 甲醛/苯酚的量比对 PF 树脂胶性能的影响

Fig. 2 Effects of formaldehyde/phenol molar ratio on properties of PF resin

界面之间形成有效的胶层,产生缺胶现象,也会降低胶合强度。

工厂实际生产时,甲醛/苯酚的量比通常为 (2.0~2.1):1,以保证产生足够的二羟甲基;而利用树皮热解油替代部分苯酚制备 PF 树脂时,由于树皮热解油的存在,虽然甲醛/苯酚的量比为 2.4:1,其实际量比仍然在 (2.0~2.1):1 范围内,故胶合强度达到最高。当甲醛/苯酚的量比过高时,由于树脂中存在过量的极性基团羟甲基,导致树脂水溶性增加,耐水性下降,从而降低耐水胶合强度。

2.1.3 NaOH 用量

由于树皮热解油用量仅 20%,后期黏度上升缓慢,保温时间均控制在 1 h 左右。在甲醛/苯酚的量比为 2.4 时,NaOH 用量对 PF 树脂胶性能的影响,如图 3 所示。

由图 3 可知,随着 NaOH 用量的增加,树脂胶的黏度先减小后趋于稳定,后期黏度上升缓慢。原因是 NaOH 作为 PF 树脂合成过程中的有效催化剂^[11],同时影响树脂的溶解性。当 NaOH 用量少时,树脂的溶解性降低,黏度增高;而随着 NaOH 用量的增加,树脂溶解性增加,树脂黏度上升缓慢,相同反应时间内达到的黏度较低。

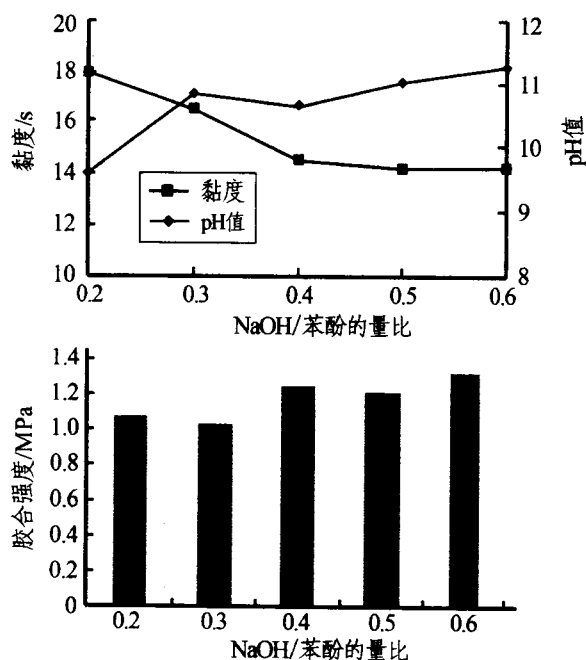


图3 NaOH/苯酚的量比对PF树脂胶性能的影响

Fig. 3 Effects of sodium hydroxide/phenol molar ratio on properties of PF resin

随着NaOH用量的增加,树脂胶的pH值增加。通常木材胶接用PF树脂胶的pH值为11~12^[8],本研究制备的树皮热解油-PF树脂胶的pH值在此范围。但当NaOH过量时,会导致PF树脂水溶性提高,耐水性下降,进而降低胶合强度。因此,本研究确定NaOH/苯酚的最佳量比为0.6。

2.2 胶黏剂经济性能评价

以流化床式快速热解技术制备为例,树皮热解油生产成本为1 150~1 250元/t^[12],而苯酚市场均价为11 500元/t。按本研究最优合成配方:苯酚替代量为20%、甲醛/苯酚的量比为2.4、NaOH/苯酚的量比为0.6计,每t树皮热解油-PF胶的成本核算列于表2。参照常规PF胶配方^[8],当 $n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚}):n(\text{NaOH}):n(\text{水})=2.11:1:0.51:4.01$ 时,每t常规PF胶的成本核算亦列于表2。

由表2可知:当树皮热解油替代苯酚的用量为20%时,每t树皮热解油-PF树脂胶比常规PF树脂胶的成本降低约585元,具有显著的经济效益。

3 结论

1) 在本试验范围内,以胶合强度为指标,落叶松树皮热解油-PF树脂胶的优化合成工艺为:树皮热

表2 树皮热解油-PF胶与常规PF胶的成本对比

Tab. 2 Cost comparison between PF resin modified with pyrolytic-tar and regular PF resin

原料	单价/ (元·t ⁻¹)	热解油 PF 胶		常规 PF 胶	
		用量/t	成本/元	用量/t	成本/元
苯酚	11 500	0.2117	2 434.55	0.2628	3 022.20
甲醛	1 300	0.4382	569.66	0.4784	621.92
NaOH	3 000	0.0540	162.00	0.0570	171.00
水	2.32	0.2432	0.56	0.2018	0.47
树皮热解油	1 200	0.0529	63.48		
总计		1.0000	3 230.25	1.0000	3 815.59

注:原料价格均为目前市场价格,来源于中国化工网、阿里巴巴等。

解油用量为20%、甲醛/苯酚的量比为2.4、NaOH/苯酚的量比为0.6。以此胶压制的胶合板的胶合强度,可达到GB/T 9846.3-2004中I类胶合板的要求。

2) 当树皮热解油替代苯酚的用量为20%时,与常规PF树脂胶黏剂相比,每t树皮热解油-PF树脂胶产品可降低生产成本近600元,不仅大大降低PF树脂胶的生产成本,而且充分利用废弃木质资源,具有较高的经济效益和环保效益。

参考文献:

- [1] 王霞,李建章,周文瑞,等. 紫胶改性酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. 中国胶黏剂,2006,15(3):19-22.
- [2] 袁新华,邵美秀,陈敏,等. 亚麻油改性酚醛树脂制备及其耐热性能[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2006,27(3):234-236.
- [3] 郑凯. 落叶松树皮热解油改性酚醛树脂胶黏剂的研究[D]. 北京:北京林业大学,2007.
- [4] 马路,赵勇,闫振,等. 落叶松树皮热解油酚醛树脂胶黏剂的制备与性能表征[J]. 林产工业,2007,34(1):35-37.
- [5] 吕文华,张双保,赵广杰. 再生资源制备木工胶黏剂的研究进展[J]. 建筑人造板,2002(4):14-19.
- [6] 王洪志,陈攀峰,刘朝,等. 生物质热解研究进展(综述)[J]. 河北科技师范学院学报,2006,20(3):76-80.
- [7] 冯昊,郑志峰,蒋剑春,等. 生物质热解液化产物制备酚醛树脂研究进展[J]. 林产化学与工业,2010,30(4):107-112.
- [8] 顾继友. 胶黏剂与涂料[M]. 北京:中国林业出版社,1999.
- [9] 李建章,周文瑞,赵俊杰,等. 木材工业用酚醛树脂胶黏剂的快速固化研究[J]. 中国胶黏剂,2003,12(6):61-63.
- [10] 徐若愚,张静,龚方红. 酸木质素改性酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. 林业实用技术,2011(11):60-62.
- [11] 李晓娟,常建民,范东斌,等. 落叶松生物油-酚醛树脂胶黏剂的研制及性能研究[J]. 黏接,2009,30(11):61-63.
- [12] 任学勇,张继宗,常建民. 林木生物质热解液化制备胶黏剂技术经济分析[J]. 科技导报,2011,29(17):68-71.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)