

研究与开发

金属氧化物催化下制备快速固化 苯酚-尿素-甲醛树脂的性能

莫弦丰^{1,2}, 范东斌¹, 秦特夫¹, 储富祥¹

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091;

2. 南京林业大学, 江苏南京 210037)

摘要: 采用4种二价金属氧化物作为催化剂, 探讨催化剂类别、加入阶段、加入量、甲醛添加量、氢氧化钠添加量等5个因素, 对合成苯酚-尿素-甲醛(PUF)树脂性能的影响。结果表明: 5个因素对 PUF 树脂凝胶时间、试件的胶合强度均有影响; 与对照 PUF 树脂相比, 采用优化工艺合成 PUF 树脂的热压时间和凝胶时间均明显缩短。

关键词: 二价金属氧化物; 催化; 苯酚-尿素-甲醛树脂; 胶合强度; 凝胶时间; 储存期

中图分类号: TQ325; TS653.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)06-0009-04

Phenol-Urea-Formaldehyde Resin Catalyzed with Divalent Metal Oxides

MO Xian-feng^{1,2}, FAN Dong-bin¹, QIN Te-fu¹, CHU Fu-xiang¹

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

2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: CaO, MgO, ZnO and BaO were used as catalysts to make phenol-urea-formaldehyde (PUF) resins. The molar ratio effects of formaldehyde to urea plus phenol, molar ratio of sodium hydroxide to phenol, and adding stage, adding amount and type of divalent metal oxide on panel bonding strength, gel time and pot life were evaluated and optimized through orthogonal experimentation. The results showed that divalent metal oxides as catalysts were effective to make fast curing PUF resin with shortened gel time compared with the control resin. The optimized parameters were 0.50% ZnO of phenol mass added at the reaction beginning with 2.0 molar ratio of formaldehyde to urea plus phenol and 0.6 molar ratio of sodium hydroxide to phenol.

Key words: divalent metal oxide; catalyst; phenol-urea-formaldehyde resin; bond strength; gel time; pot life

收稿日期: 2013-12-24; 修改日期: 2014-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目“二价金属化合物对苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂结构形成的影响及调控机制”(31200441); 中国林科院林业新技术研究所基本科研业务费专项“酚醛树脂快速固化技术及应用研究”(CAFINT2013K03); “十二五”国家科技支撑计划课题“林木资源化学深加工关键技术研究及示范”(2012BAD24B04)。

作者简介: 莫弦丰(1986—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 储富祥, 男, 中国林科院研究员, 博士生导师。

酚醛(PF)树脂具有优良的耐热、耐水性能及胶合强度高等优点, 广泛应用于生产室外人造板产品^[1]。但 PF 树脂生产成本较高, 限制了其应用领域的拓展。国内外研究者在降低 PF 树脂成本方面做了大量研究, 其中, 将价格低廉的尿素引入 PF 树脂反应体系中, 参与共缩聚反应, 合成苯酚-尿素-甲醛

(PUF)树脂,是降低成本的有效途径之一^[2]。

PUF树脂与PF树脂的耐热、耐水性相似^[3],且二者的固化速度均较慢,导致企业的生产能耗较大、生产效率低。研究发现,苯酚羟基的对位比邻位具有更高的反应活性,而大多PF、PUF树脂中留下的多为活性较差的邻位,若能使树脂留下较多的对位反应点,则能加快树脂的固化速度^[4],从而提高企业的生产效率,降低能耗。

鉴于PUF树脂合成过程中可发生苯酚邻、对位结构上的聚合反应,笔者在前期研究中探讨了镁、锌等氧化物对PUF树脂结构变化的影响,结果显示,镁、锌等二价金属离子,可以提高树脂中对位反应活性点的比例^[5-6]。然而,以镁、锌等二价金属离子为催化剂,对合成的PUF树脂固化性能与胶合性能的影响,尚未见更全面的研究。

基于此,笔者选用氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化锌(ZnO)和氧化钡(BaO)4种二价金属氧化物作为催化剂,探讨PUF树脂合成工艺对树脂固化性能与胶合性能的影响,以期快速固化PUF树脂的生产、应用与推广,提供科学依据和技术参数。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 主剂:苯酚(P),分析纯;尿素(U),分析纯;甲醛(F)溶液,质量分数37%~40%;均为外购。

2) 催化剂:氧化镁;氧化锌;氧化钙;氧化钡;均为分析纯,外购。

3) 助剂:氢氧化钠;亚硫酸钠;均为分析纯,外购。

4) 试材:杨木(*Populus euramevicana*)单板,购自山东临沂,规格(长×宽×厚)300 mm×300 mm×2 mm,含水率8%~10%。

1.2 试验装置

热压机;电热恒温水浴锅;微机控制人造板试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 PUF树脂制备工艺

根据前期试验结果,选取5个因素进行正交试验^[6-7],因素及其水平见表1。

表1 试验因素与水平

Tab. 1 Experimental factors and levels

水平	A. F/(U+P)量比	B. 催化剂 加入阶段	C. 催化剂 加入量/%	D. NaOH /P量比	E. 催化剂 种类
1	1.8	反应初期	0.50	0.3	CaO
2	2.0	反应中期	0.75	0.4	MgO
3	2.2	反应后期	1.00	0.5	ZnO
4	2.4	出料前	1.25	0.6	BaO

注:U/P量比为0.5;催化剂加入量指其与苯酚质量的百分比。

1) 反应初期,将苯酚、第一批甲醛溶液、第一批NaOH溶液、第一批水加入烧瓶;

2) 反应中期,加热至60℃,加入亚硫酸钠Na₂SO₃(占PUF树脂总质量的1%,提高树脂的水溶性)。保温10 min后,加入尿素,在15~20 min内升温至90℃,保温30 min后,降温至75℃;

3) 反应后期,加入第二批甲醛溶液、第二批NaOH溶液,在85℃下反应至黏度为150~180 mPa·s,加入第二批水;

4) 终了期,继续反应10 min,降温至25℃出料。

其中:第一批水与第二批水的质量比=3:2;NaOH溶液质量分数为30%,第一批NaOH溶液与第二批的质量比=7:3;第一批甲醛溶液与第二批的质量比=9:1。

1.3.2 制板工艺

参照文献[8],制备三层胶合板。施胶量300 g/m²(双面);填料为面粉,添加量为PUF树脂质量的15%;热压压力1 MPa,温度140℃,热压时间分别为4、5、6 min。

1.4 性能检测

1) 胶合强度 参照GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》检测,每组试板测定试件15个。

2) 凝胶时间 参照GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》检测,温度140℃,每组试样重复测定3次。

3) 贮存稳定性 参照GB/T 14074-2006检测,以储存天数表示。水浴处理温度(60±2)℃,每组试样重复测定2次。

2 结果与分析

不同催化剂作用下,PUF树脂凝胶时间和储存期、试件的胶合强度检测结果,列于表2;图1为各因

子水平对 PUF 树脂性能影响的极差效应曲线图;各组试样的储存期检测数据基本相同,无需进行方差分析;各因素对 PUF 树脂凝胶时间与试件胶合强度影响的方差分析见表 3。

表 2 不同工艺参数下 PUF 树脂的性能检测结果
Tab. 2 Properties of PUF resin under different parameters

编号	A	B	C	D	E	胶合强度/MPa			凝胶 时间/s	储存 期/天
						6 min	5 min	4 min		
1	1	1	1	1	1	0.93	0.72	0.80	331.00	18
2	1	2	2	2	2	0.63	0.94	0.83	394.33	18
3	1	3	3	3	3	1.03	0.98	0.97	345.00	18
4	1	4	4	4	4	0.77	0.81	0.68	359.33	24
5	2	1	2	3	4	1.02	1.21	0.94	296.67	24
6	2	2	1	4	3	0.93	1.07	1.19	332.00	30
7	2	3	4	1	2	0.74	0.91	0.78	333.00	24
8	2	4	3	2	1	0.70	0.98	0.78	348.33	36
9	3	1	3	4	2	0.86	0.85	0.76	243.67	18
10	3	2	4	3	1	0.84	0.53	0.53	353.67	30
11	3	3	1	2	4	1.06	0.88	0.71	279.33	24
12	3	4	2	1	3	0.77	0.84	0.75	342.67	24
13	4	1	4	2	3	0.75	0.92	0.83	266.67	18
14	4	2	3	1	4	0.70	0.95	0.99	325.00	18
15	4	3	2	4	1	0.82	1.10	0.93	261.33	12
16	4	4	1	3	2	1.23	1.02	1.04	248.33	12

表 3 各因素对 PUF 树脂性能影响的方差分析
Tab. 3 Variance of analysis of factors on properties of PUF resin

因 子	胶合强度						凝胶时间	
	6 min		5 min		4 min		P 值	显著性
	P 值	显著性	P 值	显著性	P 值	显著性		
A	0.307	—	<0.001	***	<0.001	***	<0.001	***
B	<0.001	***	0.106	—	0.020	***	<0.001	***
C	<0.001	***	<0.001	***	<0.001	***	<0.001	***
D	<0.001	***	0.021	***	<0.001	***	<0.001	***
E	0.087	*	0.003	***	<0.001	***	<0.001	***

注:***—影响高度显著(α=0.05);*—影响显著(α=0.1)。

表 3 显示,除 F/(U+P)量比对热压 6 min 时试件胶合强度的影响,和催化剂加入阶段对热压 5 min 时试件胶合强度的影响不显著外,其他工艺参数对胶合强度、凝胶时间均有显著影响。

2.1 F/(U+P)量比

由图 1 可知,热压时间为 6 min 时,试件的胶合强度随 F/(U+P)量比的增加而增大;热压时间缩至 5 min 或 4 min 时,胶合强度呈波动性变化,以 F/(U+P)量比为 2.0 和 2.4 时,试样的胶合强度较优。

其原因有待深入研究。

PUF 树脂凝胶时间随 F/(U+P)量比增加而缩短,这是因为甲醛加入量增多,使树脂中尿素、甲醛与苯酚之间发生的共缩聚反应更充分,树脂分子量变大,可反应的羟甲基数量增多^[7]。

PUF 树脂的储存期呈现出先增长后缩短的趋势。F/(U+P)量比过高,使树脂中的游离甲醛增多,且树脂的聚合程度增大,因此储存期缩短。

综合考虑 PUF 树脂的各项指标,选择适宜的 F/(U+P)量比为 2.0。

2.2 催化剂加入阶段

如图 1 所示,催化剂在反应初期和后期加入,试件具有较高的胶合强度,树脂的凝胶时间较短,同时储存期亦变短。在反应中期和终了期加入催化剂,试件的胶合强度较低,凝胶时间与储存期较长。

在反应初期和后期,催化剂都是与甲醛溶液和 NaOH 溶液共同加入反

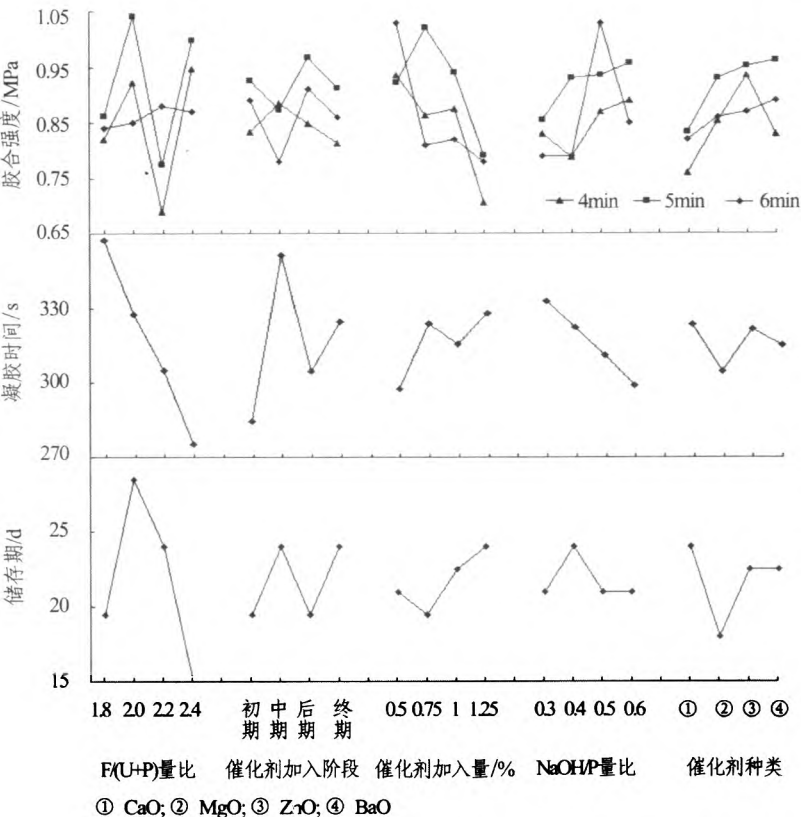


图 1 各因素对 PUF 树脂凝胶时间、储存期和试件胶合强度的极差效应分析
Fig. 1 Range analysis of factors on properties of PUF resin

应体系中,在碱性较强的情况下,催化剂的定位效应使甲醛与苯酚形成较多的螯合物,从而 PUF 树脂中含有更多反应活性较高的对位结构基团^[9]。

考虑到初期加入催化剂,所制得树脂的凝胶时间更短,因此,在树脂合成反应初期添加催化剂更适宜。

2.3 催化剂加入量

随着催化剂加入量增多,试件胶合强度基本呈递减的趋势,这是因为二价金属氧化物在树脂中的水解性能较差,仅有少量金属离子参与树脂的共缩聚反应^[10]。当催化剂加入量过大时,树脂中将含有较多未水解的金属氧化物,在树脂涂布时,影响胶液在单板表面的分散及渗透,导致胶合强度下降。另外,试验还发现,当催化剂加入量 $\geq 0.75\%$ 时,PUF 树脂在室温下放置几天后会在底部出现白色沉淀。

树脂的凝胶时间和储存期,均随催化剂用量的增大基本呈现增大的趋势,这可能是因为较多的未水解金属氧化物延长了树脂的凝胶时间和储存期。

因此,金属氧化物催化剂适宜的加入量为:苯酚质量的 0.50%。

2.4 NaOH/P 量比

NaOH/P 量比对试件胶合强度的影响规律不明显,但总体来看,量比愈大,胶合强度愈高。这是因为在一定范围内,NaOH 添加量越多,甲醛与苯酚的反应性越好^[1]。但当热压 6 min、NaOH/P 量比为 0.6 时,试件胶合强度降低,这是由于热压时间过长,使碱性 PUF 树脂与其相胶合的单板表面发生降解,破坏了树脂与木材的胶接界面所致^[11]。

添加的 NaOH 增多,树脂的反应活性提高,因而 PUF 树脂的凝胶时间和储存期,基本随 NaOH/P 量比提高而缩短。

综上,适宜的 NaOH/P 量比为 0.6。

2.5 催化剂类别

4 种金属氧化物催化剂中,CaO 催化能力较弱,故树脂的反应性较差,凝胶时间和储存期延长,试件的胶合强度相对较低^[5]。

ZnO 催化作用下,试件的胶合强度较高,且储存期 > 20 天,树脂的凝胶时间短于 CaO 催化 PUF 树脂;

MgO 催化作用下,试件的胶合强度、树脂的凝胶时间和储存期,均低于 ZnO 催化时的 PUF 树脂;

添加 BaO 催化剂时,在 4 min 热压时间下,试件的胶合强度较低;树脂的凝胶时间和储存期的变化趋势与 ZnO 催化 PUF 树脂基本一致。上述结果与已有研究基本一致^[6],原因仍有待于深入研究。

因此,选定 ZnO 为适宜的催化剂。

2.6 验证试验

以本研究确定的 PUF 树脂较佳制备工艺:F/(U+P)量比 2.0,在反应初期加入苯酚质量 0.50% 的催化剂 ZnO,NaOH/P 量比为 0.6,合成 PUF 树脂,并与对照 PUF 树脂(未加催化剂)一同进行各项性能的检测,结果列于表 4。

表 4 采用优化工艺制备的 PUF 树脂的性能

Tab. 4 Properties of PUF resin under optimized parameter

树脂类别	胶合强度/MPa				凝胶 时间/s	储存期 /天
	6 min	5 min	4 min	3 min		
PUF 树脂	1.05	1.05	1.24	1.08	327	30
对照树脂	1.11	1.21	1.13	0.74	369	30
GB/T 17657-1999	0.7					

注:3 min、4 min 等表示热压时间。

从表 4 看出,采用优化工艺制备的 PUF 树脂,其试件胶合强度高于标准规定 I 类板的限值,在热压时间 4 min 即达最大值,而对照树脂需热压 5 min 才达到最大值。即使进一步将热压时间缩短至 3 min,试件的胶合强度仍高于对照树脂,并满足标准要求。

优化 PUF 树脂较对照树脂的凝胶时间缩短 42 s,储存期不受影响。

3 结论

1) 本研究范围内,较优的 PUF 树脂合成工艺参数为:在反应初期,加入 0.50% 苯酚质量的 ZnO,F/(U+P)量比为 2.0,NaOH/P 量比为 0.6。

2) 以优化合成工艺制备的 PUF 树脂,与对照 PUF 树脂相比,热压时间和凝胶时间明显缩短,在热压时间 < 4 min 时,试件胶合强度提高,储存期几乎不变。

3) 今后有待从合成机理方面,深入分析 PUF 树脂快速固化的原因。

(下转第 23 页)

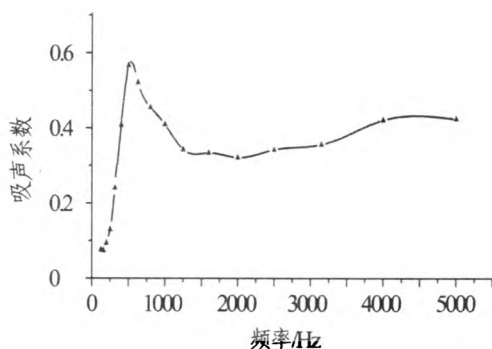


图4 木质穿孔板的吸声性能

Fig. 4 Sound absorption coefficient for wood perforated plate

穿孔板的吸声结构亦被称为亥姆霍兹共振器,可以看作是由许多单孔共振腔并联而成,单孔由大的腔体和窄的颈口组成,材料外部空间与内部腔体通过窄的瓶颈连接。在声波的作用下,孔颈中的空气柱做往复运动,开口处振动的空气受到摩擦,使部分声能转化为热能。当入射声波的频率与共振器的固有频率一致时,即会产生共振,此时,孔颈中的阻尼作用最大,声能得到最大吸收。

穿孔板对频率的选择性很强,只对共振频率的噪声具有较优的吸声效果,偏离共振频率时,则吸声效果变差。

3 结论

1) 本试验中,噪声声波频率在 3 500~6 500 Hz

范围内时,木纤维/聚酯纤维复合板材的吸声性能最优,刨花板的吸声性能最差。

2) 轻质纤维板对中高频噪声具有较好的吸声效果;木丝板对中频的噪声具有较佳的吸声效果;复合板在中高频段均具有优异的吸声性能,而在低频段的吸声性能较差;穿孔率为 5.9% 的木质穿孔板对低频噪音具有良好的吸声性能。

3) 实际使用时,应根据不同场所噪声的主要频率,选择吸声材料,以达到较佳的吸声降噪效果。

参考文献:

- [1] 杜治平. 玻璃纤维在噪声控制中的应用研究[J]. 企业技术开发, 2010, 29(13): 82-83.
- [2] 尉海军, 姚广春, 王晓林, 等. 铝硅闭孔泡沫铝吸声性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(12): 2014-2018.
- [3] 许小强, 杨汝平, 熊春晓. 吸声聚氨酯泡沫塑料的研究[J]. 宇航材料工艺, 2011(2): 17-19.
- [4] 钟祥璋. 聚酯纤维装饰板吸声性能的实验研究[J]. 声频工程, 2005(10): 10-14.
- [5] 王军锋, 彭立民, 傅峰, 等. 木质纤维/聚酯纤维吸声材料复合工艺的研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2013, 37(6): 132-136.
- [6] 阳杰, 蒋国荣. 新型木丝板吸声性能的测试研究[J]. 声频工程, 2004(5): 12-14.
- [7] 华毓坤. 人造板工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2002.
- [8] 王军锋, 彭立民, 傅峰, 等. 木纤维/聚酯纤维复合材料的制备工艺及其吸声性能[J]. 木材工业, 2013, 27(6): 41-44.

(责任编辑 张一萍)

(上接第12页)

参考文献:

- [1] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999.
- [2] 杜官本, 李君, 杨忠. 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂研制 I 合成与分析[J]. 林业科学, 2000, 36(5): 73-77.
- [3] Ohyama M, Tomita B, Hse C Y. Curing property and plywood adhesive performance of resol-type phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins [J]. Holzforschung, 1995, 49(1): 87-91.
- [4] 李建章, 周文瑞, 赵俊杰, 等. 木材工业用酚醛树脂胶剂的快速固化研究[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(6): 61-63.
- [5] Fan D B, Chang J M, Li J Z. Cure properties and adhesive performances of cure-accelerated phenol-urea-formaldehyde resins [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69: 213-220.
- [6] Fan D B, Li J Z, Chang J M. On the structure and cure

acceleration of phenol-urea-formaldehyde resins with different catalysts [J]. European Polymer Journal, 2009, 45(10): 2849-2857.

- [7] 范东斌. 尿素-生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂的合成、结构与性能研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2009.
- [8] 华毓坤. 人造板工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2002.
- [9] Pizzi A. Phenolic and tannin-based adhesive resins by reactions of coordinated metal ligands. I. Phenolic chelates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 24: 1247-1255.
- [10] 陈建华. 无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [11] 范东斌, 刁艳, 李建章, 等. 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂结构与胶接性能关系研究[J]. 北京林业大学学报, 2009, 31(增刊1): 15-19.

(责任编辑 张一萍)