

研究进展

3种添加剂对酚醛树脂固化性能的影响

莫弦丰, 范东斌, 秦特夫, 储富祥

(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)

摘要: 研究三种添加剂(尿素、碳酸钠和乙酸甘油酯)对酚醛树脂(PF树脂)固化性能、适用期和胶接强度的影响。试验结果表明,在添加剂作用下,PF树脂胶合板的胶合强度能够达到GB/T 9846.3-2004《胶合板 第3部分:普通胶合板通用技术条件》规定的Ⅰ类板要求,所需热压时间缩短;碳酸钠可最有效地实现PF树脂的快速固化,且对树脂的适用期影响较小。

关键词: 酚醛树脂; 添加剂; 固化性能; 胶合强度

中图分类号: TQ323.1; TS653.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)04-0009-04

Influence of Three Additives on Curing Properties of Phenol-Formaldehyde Resin

MO Xian-feng, FAN Dong-bin, QIN Te-fu, CHU Fu-xiang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Three different additives (urea, sodium carbonate and triacetin) were selected to be added in phenol-formaldehyde (PF) resin for accelerating curing rate. Curing properties, pot life and shear strength of cure-accelerated PF resins were investigated. The results indicated that the shear strength of plywood made with the PF resin could meet the specifications for type I plywood according to Chinese National Standard GB/T 9846.3-2004. Sodium carbonate could be more effective considering curing properties, shear strength and pot life.

Key words: phenol-formaldehyde resin; additives; curing properties; shear strength

酚醛树脂(PF树脂)已被广泛应用于耐热耐候型木质复合材料,尤其是胶合板的生产,然而相比其他热固型树脂,其固化速率较低,影响了生产成本和效率。近几十年来,科研人员研究了许多提高PF树脂

固化速率的方法,包括使用尿素、酯类和碳酸盐等作为催化剂或添加剂,以实现PF树脂在较低温度下的快速固化^[1]。

研究发现,乙酸甘油酯等酯类的加入,可以显著提高PF树脂的缩聚反应速率^[2];在胶合板制造过程中,碳酸钠的加入,可以大幅度缩短热压时间^[3];在PF树脂合成过程中,加入少量尿素(U/P的量比 ≤ 0.133),可使PF树脂的凝胶时间变得更快,并且树脂黏度随着尿素加入量的增加而变大^[4];当树脂的黏度大于1 000 mPa·s时,加入面粉后其流动性较差,难以均匀涂布。

收稿日期: 2013-08-29; 修改日期: 2014-06-01

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项基金“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); 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)。

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。

PF 树脂加入添加剂后,其黏度变化及适用期对于胶合板生产的影响研究鲜见。笔者选择尿素、碳酸钠和乙酸甘油酯作为 PF 树脂添加剂,考察其加入对 PF 树脂固化特性及胶合性能的影响,以期发现促进 PF 树脂快速固化且适用期合适的添加剂,为 PF 树脂的快速固化技术研发及应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 原料

主剂:苯酚,质量分数 $>99\%$;甲醛溶液,质量分数 $37\%\sim 40\%$ 。均外购。

助剂:氢氧化钠、乙酸甘油酯、碳酸钠和尿素,分析纯,均外购。

杨木(*Populus euramevicana* cv. 'I-214')单板:购自山东临沂,幅面为 $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}$,厚度 1.8 mm ,含水率 $8\%\sim 10\%$ 。

1.2 试验装置

DSC-60/60A 分析仪, DV-I+黏度仪,热压机,恒温水浴箱,微机控制人造板试验机。

1.3 PF 树脂合成

将 282 g 苯酚、 360 g 甲醛溶液、 85 g 40% 氢氧化钠溶液和 48 g 蒸馏水倒入三口烧瓶中,在 40 min 内升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 30 min ;

将 43 g 40% 氢氧化钠溶液和 78 g 甲醛溶液加入反应体系,在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应至体系黏度为 $300\sim 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,降温至 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入 16 g 40% 氢氧化钠溶液,缓慢降温至室温出料。

所制得 PF 树脂的 pH 值为 $10.5\sim 11.5$,固体含量为 $(53\pm 1)\%$ 。

1.4 胶合板制备

试验分为 4 组:以无添加剂的 PF 树脂为对照组;另外 3 组分别以碳酸钠(质量分数 20% 溶液)、乙酸甘油酯、尿素作为添加剂,加入量为液态 PF 树脂质量的 1.0% 。

压制三层胶合板的工艺:施胶量 $300\sim 320\text{ g/m}^2$ (双面);面粉为填料,添加量为液态 PF 树脂质量的 15% ;热压压力 1 MPa ,温度 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 $2\sim 5\text{ min}^{[5]}$ 。

1.5 PF 树脂性能测定

1) 固化特性

① 热性能 采用 DSC 分析仪和 TA60 软件进行试验和数据分析。将液态 PF 树脂冷冻干燥成粉末状,每次取 $5\sim 7\text{ mg}$ 粉末状树脂进行试验,试验升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,温度范围 $25\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

② 凝胶时间 参照 GB/T 14074-2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》进行测试,温度取 120 、 130 和 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,每组试样重复测定 3 次。

③ 黏度 采用黏度测试仪在室温下测定,每隔 1 h 测定一次,连续监测 8 h 。

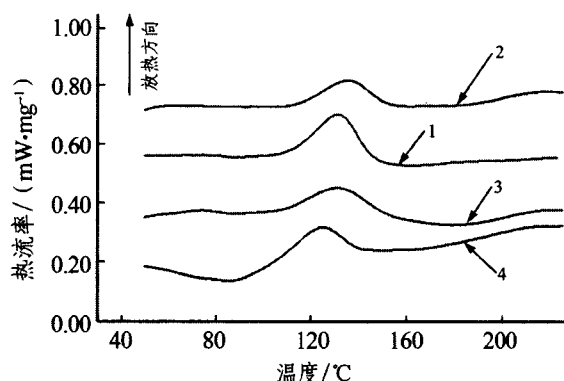
2) 胶合强度 参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 I 类胶合板快速试验方法进行。

2 结果与讨论

2.1 固化特性

2.1.1 热性能

图 1 为对照组及加入尿素、乙酸甘油酯和碳酸钠等添加剂的 4 组 PF 树脂的 DSC 曲线,表 1 列出 DSC 曲线所得 PF 树脂放热峰的温度数据。



添加剂种类: 1—对照组; 2—尿素; 3—乙酸甘油酯; 4—碳酸钠。

图 1 不同添加剂作用下 PF 树脂的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of cure-accelerated PF resins with different additives

表 1 不同添加剂作用下 PF 树脂的放热峰温度

Tab. 1 Curing temperature of cure-accelerated PF resins with different additives

添加剂种类	起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	终止温度/ $^{\circ}\text{C}$
对照组	101.6	131.5	143.8
尿素	103.8	135.7	150.2
乙酸甘油酯	100.2	130.8	147.4
碳酸钠	96.1	126.1	140.3

放热峰的产生是由于发生固化反应,在高温作用下,PF树脂中的苯酚和羟甲基发生缩聚反应生成亚甲基键。由PF树脂的DSC曲线仅可见一个放热峰,未见其他放热或吸热峰,因此可认为:亚甲基键的形成是PF树脂固化过程中最主要的化学反应。

表1数据表明,在不同添加剂作用下,PF树脂的放热峰起始温度、放热峰峰值温度和放热峰终止温度均不同:

1) 碳酸钠作为添加剂时,PF树脂DSC曲线的放热峰起始温度和终止温度最低,表明碳酸钠可以使PF树脂在较低的温度下发生固化反应。

2) 乙酸甘油酯和碳酸钠作为添加剂时,PF树脂的放热峰峰值温度均低于对照组,这是由于在缩聚反应中,酯类物质会与带负电荷的苯酚根离子发生反应,从而加速PF树脂的固化^[6]。碳酸盐水解出碳酸氢根离子,其分子两端分别具有吸电子性和给电子性,可以和两个羟甲基相互作用,从一方吸入电子而向另一方给出电子,使得以形成二次甲基醚键或直接形成次甲基键为主的固化反应容易进行^[7]。

试验结果说明乙酸甘油酯及碳酸钠可有效降低放热峰值温度,实现PF树脂的快速固化。

3) 以尿素作为添加剂时,PF树脂DSC曲线的放热峰起始温度和终止温度均最高,可能原因在于尿素在固化反应时,首先与游离甲醛发生加成反应形成羟甲基脒,参与整个PF树脂的交联固化反应体系,但反应时所需的活化能较高(80~90 kJ/mol),比PF树脂自身固化反应的活化能高15~20 kJ/mol^[8],因此尿素不能促进PF树脂的快速固化。

2.1.2 凝胶时间

图2为4组PF树脂的凝胶时间。

以往研究表明,在PF树脂合成过程中加入尿素可制得PUF树脂,从而降低树脂的凝胶时间^[4,9]。由图2可知,加入尿素后,在120℃时PF树脂的凝胶时间比对照组缩短,但在130和140℃时反而慢于对照组,这可能是因为尿素作为添加剂加入,需要更长的时间,才能使未参与缩聚反应的残余尿素及短链单取代脒充分凝胶^[10]。

此外,4组PF树脂的凝胶时间均随着温度的升高而降低,温度越高,树脂内部的分子运动越剧烈,树脂的固化时间亦缩短。

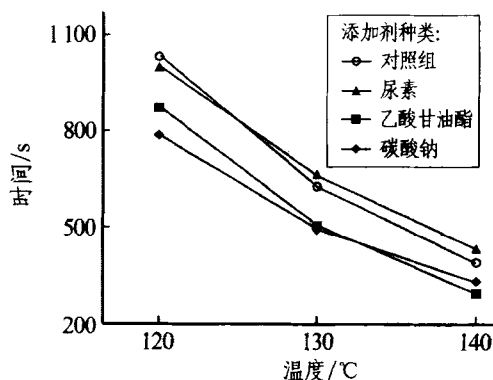


图2 不同添加剂作用下PF树脂的凝胶时间

Fig. 2 Gel time of cure-accelerated PF resins with different additives

2.1.3 黏度

4组PF树脂在8h内的黏度变化,如图3所示。

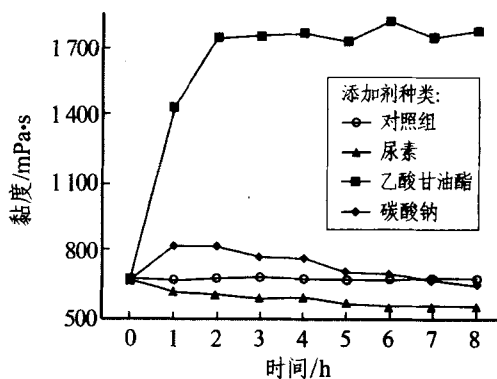


图3 不同添加剂作用下PF树脂8h内黏度变化

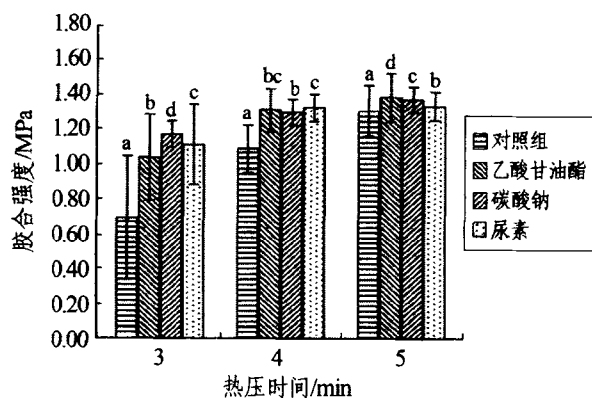
Fig. 3 Viscosity variation during 8 hours of cure-accelerated PF resins with different additives

乙酸甘油酯作为添加剂时,PF树脂的黏度在2h内快速升高,适用期小于1h,严重影响胶合板的生产。对照组及尿素和碳酸钠添加剂组,PF树脂在8h内的黏度变化较为缓和,适用期均超过了8h,其中尿素为添加剂时,PF树脂的黏度在前6h内还会持续下降,这可能是由于PF树脂中的残余游离甲醛,在碱性条件下被尿素捕捉所致^[11]。

2.2 胶合性能

4组PF树脂压制三层胶合板的胶合强度测定结果,如图4所示。

在热压时间仅为2min时,试件在水煮3h后胶层全部开裂,这是因为较短的热压时间不能使PF树脂充分固化;当热压时间为3min时,只有对照组试



注: 采用Duncan's multiply range test方法分析, 同一列不同字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

图4 不同添加剂作用下PF树脂的胶合强度

Fig. 4 Shear strength of cure-accelerated PF resins with different additives

件的胶合强度未达到 GB/T 9846.3-2004 对 I 类板的要求; 热压时间为 3~5 min 时, 3 组添加剂作用下, PF 树脂压制试板的胶合强度均显著高于对照组。

根据图 2 所得结果, 在 140 °C 时 4 组 PF 树脂的凝胶时间范围为 5~7 min, 由此推断, 只有当热压时间 ≥ 4 min 时, 试板的胶合强度才能达到 GB/T 9846.3-2004 对 I 类板的要求。

有学者认为, 树脂的快速固化会使胶接体系较为松散^[12], 但是本研究结果显示, 乙酸甘油酯和碳酸钠作为添加剂, 树脂固化时间更短, 胶合强度更高。虽然尿素不能有效提高 PF 树脂的固化速度, 但可提高树脂的胶合强度。这是由于涂布在木材单板表面的树脂是以胶膜的形态存在于单板表面, 且在陈化时已有部分树脂渗透到单板内部, 当热压温度为 140 °C 时, 在足够热压时间下, 树脂很容易充分固化; 而尿素在 PF 树脂固化过程中起着“连接点”的作用, 能与树脂中较大分子链段上的羟甲基或其邻、对位空位反应活性点发生交联反应, 使固化后树脂的结构更加紧密, 进而提高了固化后树脂的胶接性能^[13]。

3 结论

1) 采用乙酸甘油酯和碳酸钠作为添加剂, 可以实现 PF 树脂的快速固化, 以碳酸钠的效果最为理想, 尿素作为添加剂并不能有效促进 PF 树脂的快速固化。

2) 3 种添加剂作用下, PF 树脂所制胶合板的胶合强度均达到 I 类板国家标准要求, 所需热压时间亦均短于对照组, 有助于提高人造板的生产效率, 降低

生产能耗。综合考虑树脂的固化特性及胶合性能, 本试验范围内, 碳酸钠作为添加剂可最有效实现 PF 树脂的快速固化。

3) 不同添加剂作用下, PF 树脂在 8 h 内 pH 值与黏度的关系, 以及复合添加剂对 PF 树脂性能的影响, 有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 黄剑峰, 陈奶荣, 林巧佳. 木材工业用快速固化酚醛树脂胶的研究进展[J]. 福建林业科技, 2012, 39(1): 171-176.
- [2] Conner A H, Lorenza L F, Hirth K C. Accelerated cure of phenol-formaldehyde resins: studies with model compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(13): 3256-3263.
- [3] Tohmura S I. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives VII: Influence of extractives of merbau wood on bonding [J]. Journal of Wood Science, 1998, 44(3): 211-216.
- [4] Pizzi A, Stephanou A, Antunes I, et al. Alkaline PF resins linear extension by urea condensation with hydroxybenzylalcohol groups [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(12): 2201-2207.
- [5] 华毓坤. 人造板工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2002.
- [6] Pizzi A, Stephanou A. Phenol-formaldehyde wood adhesives under very alkaline conditions. Part II: Esters curing acceleration, its mechanism and applied results [J]. Holzforschung, 1994, 48(2): 150-156.
- [7] Higuchi M, Tohmura S, Sakata I. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives V: Catalytic actions of carbonates and formamide [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1994, 40(6): 604-611.
- [8] He G B, Riedl B. Phenol-urea-formaldehyde cocondensed resol resins: their synthesis, curing kinetics, and network properties [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41(16): 1929-1938.
- [9] Tomita B, Hse C Y. Phenol-urea-formaldehyde (PUF) co-condensed wood adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998, 18(2): 69-79.
- [10] Fan D B, Li J Z, Chang J M, et al. Chemical structure and curing behavior of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins of high urea content [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009, 23(13-14): 1787-1797.
- [11] Turunen M, Alvilä L, Pakkanen T T, et al. Modification of phenol-formaldehyde resol resins by lignin, starch, and urea [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(2): 582-588.
- [12] Zhao C, Pizzi A, Garnier S. Fast Advancement and hardening acceleration of low-condensation alkaline pf resins by esters and copolymerized urea [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(2): 359-378.
- [13] 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 向 琴)