

用碳水化合物制造室外型 胶粘剂的可能性

欧阳明八 译

(中国林科院木材工业研究所)

现在使用的室外型木材胶粘剂都是以石油产品为原料生产的, 随着人口的增长对能源的要求日益增加, 从长远看石油和天然气的供应不可避免地要减少。以再生资源为原料生产胶粘剂是必然趋势, 本研究的目的就是探讨用碳水化合物生产耐水胶粘剂的可能性。

在过去, 曾对多种再生资源进行过探索, 但是没有一种可以用于室外。大量的再生资源来自植物, 植物中的木质纤维素, 可以从食物和木材加工过程的废料中获得。尽管其化学成分变化很大, 但其基本化学成分是半纤维素、纤维素、木素和抽提物。从中我们选择半纤维素、纤维素中的碳水化合物即糖类来制作木材胶粘剂, 并对此进行评价, 它们的化学结构是众所周知的, 并有许多关于其反应和反应机理的报道, 尽管碳水化合物中含有大量的羟基, 对水很敏感, 但通过合成反应过程后, 这种影响将得以克服。

一、反应机理

由碳水化合物制作树脂和胶粘剂的固化反应机理是很值得探索的。以葡萄糖为例, 葡萄糖通过分子重排形成1,2-烯二醇(I), 然后在酸催化下, 失去三个水, 最后生成5-羟甲基-2-糠醛(HMF)见图I。

HMF再通过分子重排, 加成二个水, 最后生成甲酸(V)和乙酰丙酸(VI)见图II。

碳水化合物可以在酸性条件下生成树脂或聚合物, 是由于己糖脱水生成HMF(IV), 戊糖生成糠醛。

当碳水化合物和酚以及尿素在酸性介质

中共同反应时, 相同的一些反应可能发生, 此外还有一系列加成反应, 任何上面提到的脱水和水化中间物都可以与酚或尿素反应, 可以得到单或双葡萄糖基尿素(图III中的VII和VIII)。

过去研究的碳水化合物胶粘剂, 都是基于酸性催化条件下碳水化合物的降价, 在降价产物之间, 或降价产物与中间体之间, 或

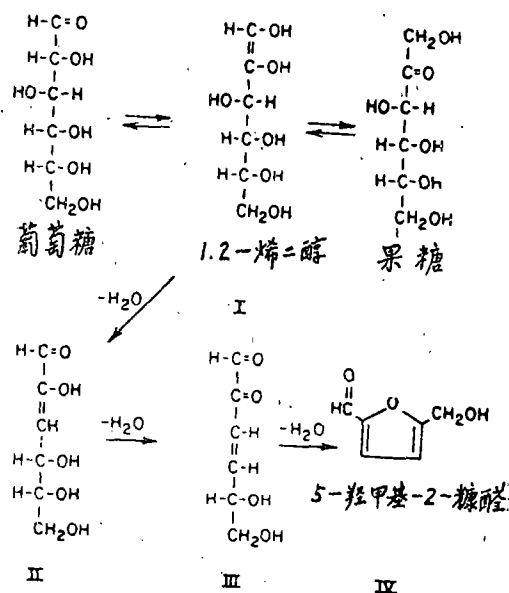


图 I

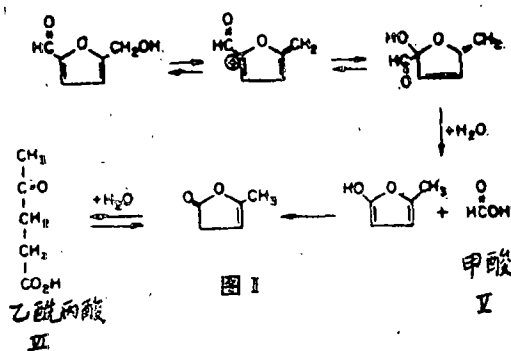
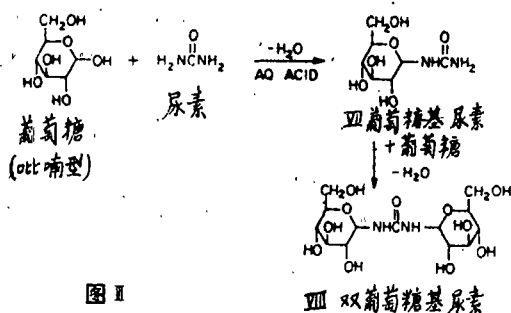


图 II



降价产物和其它单体如酚、尿素之间反应生成树脂。当然对于这些反应包括图 II 和图 III，还不是很清楚的。

用傅里叶变换红外 (FTIR)、¹³C 核磁共振 (NMR)、高效液相色谱 (HPLC) 等

方法探索反应机理，都没有明显地检查出 5-羟甲基-2-糠醛 (HMF)，只有当己糖全部脱水后才能形成 HMF。葡萄糖酰胺的特性胺键也没有检查出来，这是反应中产生的复杂混合物中其它成分造成的干扰所致。

二、实验方法

(一) 重量损失的测定

根据反应机理，碳水化合物要大量脱水，所以首先要了解碳水化合物的脱水速度和深度。

根据重量法，采用广口瓶来测定各种碳水化合物在不同温度下，不同时间内的水分损失量 (见表 1)。

表 1. 含不同酸性催化剂的碳水化合物加热时的失重

碳水化合物 酸性催化剂	温 度	摩尔水/摩尔碳水化合物			
		10分	1 小时	4 小时	24小时
葡萄糖 NH ₄ Cl	100	—	—	0.53	2.69
	140	—	4.23	4.53	4.87
	170	1.67	4.61	—	—
木 糖 NH ₄ Cl	100	—	—	1.48	2.23
	140	—	3.16	3.30	3.55
	170	2.31	—	—	—
蔗 糖 NH ₄ Cl	100	—	—	1.18	2.63
	140	—	3.63	3.97	4.56
	170	1.42	4.38	4.65	5.13
面 粉 NH ₄ Cl	100	—	—	—	—
	140	—	—	2.54	3.38
	170	—	3.65	4.06	4.77
果 糖 NH ₄ Cl	100	—	—	0.65	2.56
	140	—	3.43	3.68	3.97
	170	2.66	3.98	4.24	4.68
果 糖 (NH ₄) ₂ SO ₄	100	—	—	1.07	3.46
	140	—	3.92	4.21	4.40
	170	3.82	4.46	4.62	4.88
果 糖 H ₃ PO ₄	100	—	0.74	1.93	3.73
	140	—	4.20	4.48	4.72
	170	3.70	4.80	4.97	5.21
果 糖 FeCl ₃ ·6H ₂ O	100	—	0.55	3.15	3.44
	140	—	3.95	4.08	4.23
	170	3.27	4.22	4.37	4.77

碳水化合物包括有葡萄糖、果糖、木糖、蔗糖和面粉。所有这几种碳水化合物都用氯化铵作酸性催化剂进行了实验，对果糖则还用硫酸铵、磷酸和氯化铁进行了实验。

结果表明：用酸催化的脱水反应可以低到100℃时进行，但反应非常慢，温度超过170℃，重量损失过程似乎至少持续24小时。如果考虑到碳水化合物中的水分全部可以脱掉，每摩尔的碳水化合物似乎可以释放出4~5摩尔的水，由于一些中间产物或脱水产物可以部分地挥发，再者，由于蒸出的水汽起水蒸馏的作用，使得实测的失重高于单纯的失水重。蔗糖是双糖，需要消耗一个摩尔的

水，将其水解为葡萄糖和果糖，（这二者均为单糖），但从实验结果还不能证明蔗糖降解时释放出的水分比单糖要少。（表1）

使用差示扫描量热法（DSC）可以进一步了解这五种碳水化合物的降解反应（表2）。表2的数据说明在实验条件下受催化的果糖最活泼（有最低的反应温度峰值），木糖次之，接着就是蔗糖、葡萄糖。面粉起始反应最慢，但在最大反应速率下进行，其性质更象葡萄糖。果糖使用了四种不同的催化剂，氯化铁比磷酸要快，往下是硫酸铵，最后是氯化铵，强酸比酸性盐更有效。

表2 碳水化合物酸催化降低反应的差示扫描量热法测量值

碳水化合物	催化剂种类	有效反应的起始点		峰 温	活化能
		 (°C)			(KJ/mol)
面 粉	NH ₄ Cl	190		212	121.3
葡 萄 糖	NH ₄ Cl	140		212 (190—215)	121.3
蔗 糖	NH ₄ Cl	170		189.5—193	114.9
				207.5—210.5 (主峰)	127.8
木 糖	NH ₄ Cl	160		191.5	84.0
果 糖	NH ₄ Cl	160		182.5	140.0
果 糖	(NH ₄) ₂ SO ₄	150		188	182.0
果 糖	85%H ₃ PO ₄	130		186	109.2
果 糖	FeCl ₃ ·6H ₂ O	120		191.5	99.3

（二）用酸化的碳水化合物作胶合试验
将配合料在烧瓶中先进行预反应，部分地脱水，另一部分脱水则是靠加热粘附体来进行（将预反应后的物料涂在单板表面）。其典型配方是蔗糖74%，浓磷酸5%、水21%。先将物料在105—112℃下回流8、30和40分钟，部分脱水后，再作胶合试验，用刷子均匀涂刷，单面涂胶量为0.39kg/m²，配胶合的板子只一面刷胶。涂胶单板在150℃的空气流下加热6分钟。然后在温度200℃、压力为1.03MPa下将二层单板胶压。作为对照，酚醛树脂（含10%椰子壳粉），涂胶量为0.45kg/m²，开口存放时间15分钟，加压

温度200℃，压力1.03MPa。压完后，在温度27℃、相对湿度为30%的条件下存放一段时间（最多13天）。

加压时间和加压后存放时间的不同对结果影响不大，平均结果综合在表3。蔗糖胶粘剂的干强度为酚醛树脂胶的68%，在VPS试验后，其湿强度则为74%（VPS试验方法见下节）。

结果表明用酸催化碳水化合物得到的降解物可以作为木材耐水胶粘剂。但最大的问题如何掌握脱水反应和产生耐水性能的条件，以及如何控制胶粘剂固化后胶层产生的酸性。

表3 用酸催化蔗糖的降解产物胶合的红梓二合板剪切强度

胶粘剂	回流 时间	剪 切 强 度	
		干 状	湿 状
	(min)	(MPa)	(MPa)
酚醛树脂	—	9.20	5.48
蔗糖	8	6.095	3.87
蔗糖	30	6.28	4.07
蔗糖	40	6.59	4.25
		6.31	4.06

(二) 胶粘剂配方和胶合试验

选用碳水化合物、酚、尿素和甲醛进行研究。把这四种物质放入反应釜中，加热到90℃同时搅拌，然后加入硫酸作催化剂（硫酸用量可保持每摩尔单糖用40毫克当量），温度可以升至150℃达4小时，待冷凝收集到所需要的量（每摩尔葡萄糖得64ml缩聚物），逐渐降温至90℃（在这之间采用间歇加热），将这段时间内收集到的缩聚物再倒回反应的混合物中。每毫克当量硫酸加入6毫克当量的氢氧化钙细粉以调节pH至7。在温度降至70℃以后，加入适量甲醛，混合物在80℃下边加热边搅拌1小时，待冷却至室温，测量pH值和粘度。粘度调到最小值0.3Pa·S（300cp）。如果需要的话，可用加热到80℃的办法来调节粘度。

使用氢氧化钙和碳酸钙作pH调节剂，使胶粘剂的pH值调整到11—12。用80℃加热法或水稀释法调整粘度。

将每种胶粘剂刷到各配对单板的表面上，刷胶量为0.17—0.25kg/m²，开口存放时间15分钟，将单板顺着木纹组合在一起，经过10分钟闭合存放之后，将板坯在压力1.21MPa、温度145—180℃下加压5分钟、10分钟，在各组试验中，至少有一个同酚醛树脂作对照实验。

试样预备：将每块板锯出14个试样，顺纹长62mm、宽18mm。在试样中部有10mm的搭接区为剪切试验区，面积为180mm²。

将试样随机地分为三个条件组，每组4个，其余二个作为更换用。在作剪切试验前，一组在27℃、30%相对湿度下保持16小时，作为干状条件；第二组先与第一组条件相同，然后进行一个VPS循环，即在740mm汞柱下，浸入自来水中半小时，再在0.41MPa压力下加压半小时，作为湿状剪切试验；第三组试样先与第一组条件相同，然后浸入水中煮沸2小时，在水中冷却，最后在湿状条件下试验剪切强度，如经过这样处理后其剪切强度比VPS处理要高，这就表明胶合时硬化是不足的。

三、结果与讨论

表4—表7列举了各种配方的胶合强度，对于以葡萄糖和木糖为原料的胶粘剂来说，最佳配方的强度值无论干状或湿状试验只要胶压条件合适，就能达到很高的数值。热压条件是：葡萄糖基胶，155℃压5分钟；木糖基胶160—170℃压5分钟。

表4. 用葡萄糖胶粘剂胶合的红梓二合板剪切强度

试 验	反应物的摩尔比 P/C/U/F	水 (摩尔)	冷凝物 酚	剪切强度 (MPa)		
				干 状	湿 状 VPS	煮沸2小时
1	1.0/1.0/0.5/2.0	3.1	0.12	11.0	6.9	5.3
2	1.0/1.0/0.5/2.0	(3.6)	—	8.9	6.9	6.0
3	1.0/1.0/0.25/3.6	(3.6)	—	12.6	8.3	7.8
4	0.75/1.0/0.5/2.5	3.0	0.12	11.3	4.0	4.3
5	0.75/1.0/0.25/1.88	2.5	0.12	7.6	4.5	3.7
6	0.5/1.0/0.5/2.35	(0.9)	—	3.8	0	0
7	0.5/1.0/0.25/1.0	(2.8)	—	7.2	2.7	1.9
8	0.5/1.0/1.0/2.5	(1.4)	—	5.5	1.6	0
9	0.25/1.0/0.25/0.75	(2.0)	—	0.8	0	0
对 照	酚醛胶粘剂			12.5	7.1	6.6

表5. 用己糖胶粘剂胶合的红桦二合板剪切强度

试 验	碳水化合物	反应物的摩尔比	冷 凝 物			剪 切 强 度 (MPa)	
		P/C/U/F	H ₂ O/C***	酚	干	VPS	煮沸2小时
10	甲基葡萄糖甙	1.0/1.0/0.25/2.0	3.0	0.15	13.3	6.4	5.4
11	玉 米 糖 浆	0.94/1.0/0.47/3.1	2.7	0.29	12.3	5.9	5.0
12	果 糖	1.0/1.0/0.5/2.5	3.1	0.13	11.9	8.8	7.5
13	蔗 糖	1.0/1.0/0.5/3.5	—	—	9.8	6.5	6.2
14	蔗 糖	1.0/1.0/0.25/3.5	2.4	0.09	9.5	7.2	7.6
15	蔗 糖	1.0/1.0/0.5/2.0	2.5	0.08	8.6	3.2	3.4
对 照 酚 醛 胶 粘 剂					12.5	7.1	6.6

表6 用不同甲醛对酚摩尔比的葡萄糖胶粘剂胶合的红桦二合板的剪切强度

试验	反应物的摩尔比	冷 凝 物			剪 切 强 度 (MPa)	
	P/C/U/F	H ₂ O/C	酚	干	VPS	煮沸2小时
1a	1.0/1.0/0.5/1.0			5.2	0	0
1b	1.0/1.0/0.5/1.5			11.0	4.0	3.3
1c	1.0/1.0/0.5/2.0	3.1	0.12	11.0	6.9	5.3
1d	1.0/1.0/0.5/2.5			10.4	5.9	5.6
对照	酚 醛 树 脂			12.5	7.1	6.6

表7 用木糖胶粘剂胶合的红桦二合板的剪切强度

试验	反应物的摩尔比	冷 凝 物			剪 切 强 度 (MPa)	
	P/C/U/F	H ₂ O/C	酚	干	VPS	煮沸2小时
16	1.0/1.0/0.5/2.5	2.4	0.09	12.0	7.8	7.3
17a	1.0/1.0/0.25/1.5	2.1	0.11	8.8	5.9	4.6
17b	1.0/1.0/0.25/1.5			10.0	5.9	4.5
18	1.0/1.0/0.25/1.5	2.5	0.11	9.0	5.2	3.7
对 照	酚醛树脂			12.5	7.1	6.6

* 17a树脂合成后1天去胶合

** 17b树脂合成后7天去胶合

***每摩尔碳水化合物产生的水量(摩尔)

表4是以葡萄糖为原料的胶合强度试验结果, 这些结果可以与通常的酚醛树脂胶合的板材相比, 在不同时间内以酚醛树脂压制了32块板材, 表中的数据是它们的平均剪切强度。以葡萄糖为原料制成的胶粘剂剪切强度变化幅度很大, 由等同于酚醛树脂强度到湿状试验为零。随着酚对碳水化合物摩尔比的下降(从1:1到0.5:1), 剪切强度亦剧烈下降(包括干状和湿状条件下的剪切强度)。最令人高兴的结果是当P(酚):C(碳水化合物)

:U(尿素):F(甲醛)为1.0:1.0:0.25:3.6, 水排出3.6摩尔时(实验3), 其剪切强度可与酚醛胶粘剂相当。

可水解产生己糖的碳水化合物(包括葡萄糖和果糖)所做胶粘剂的剪切强度列于表5。在多数情况下, 它们的剪切强度可以与酚醛胶粘剂相当。由果糖为原料制造的胶粘剂, 其干状和湿状剪切强度都很高。而甲基葡萄糖甙、玉米糖浆在与尿素、酚反应之前, 需要水解成单糖与单己糖相比, 水解

需要更多的时间和能量。

以木糖（戊糖）为原料制造的胶粘剂也有很高的剪切强度（包括干状和湿状）（表7）。在实验16中获得最佳结果，P:C:U:F的摩尔比为1:1:0.5:2.5，在脱水反应期间，每摩尔木糖排出2.4摩尔水。实验17证明树脂在合成之后，至少可贮存一个星期，此时的剪切强度仍然可与刚制造出来的树脂相当。与实验16相比，实验17的剪切强度低是由于使用的甲醛较少。

为了得到高剪切强度，甲醛与酚的摩尔比至少要在2:1之上，具体数据见表6。

要精确计算出用碳水化合物能代替多少酚醛胶粘剂是困难的，这是因为在工业上所使用的配方是变化的，此外在树脂形成和固化时所发生的实际反应也是不定的。对针叶材胶合板而言，当P:C:U:F摩尔比为

1:1:0.5:2.0时，大约可以节省35%的酚醛树脂。

四、结语

由酸催化碳水化合物得到的脱水产物，不加辅助反应物，能够生产出木材用耐水胶粘剂，但是这种酸性系统需要高温胶合下脱水。用碳水化合物并且再加入其它物质制成的胶粘剂与传统的酚醛胶粘剂相比，其胶合强度相当。这种配方在代替酚醛胶粘剂之前还需要进一步开发研究，对反应机理的进一步研究将引导出更佳的胶粘剂配方，各种工艺条件也要进一步研究。最后，要用这种胶粘剂制造出大幅面的针叶材板材，并需放在屋外做老化试验，以确保耐久性能与酚醛胶粘剂相当。

本文节译自 Forest Products
Journal Vol 36 No 7/8 20-28

（上接43页）

压。带皮材对强度无影响，但外观颜色差，故以剥皮为好。反复碾压2~3次可容易地剥去树皮。经过10次以上的碾压及改变压辊的形状，可改变网状单片的形状。

制造工艺

制造工艺顺序如下：1.木材的蒸煮。坚硬木、干燥材等在加压蒸煮罐内进行蒸煮处理；湿针叶材不需蒸煮。2.网状单片。直径60厘米以上的原木要先锯开后碾压。对不同的树种、芯材或边材及木材有无节子等情况采用不同的碾压力和压辊形状。3.网状单板干燥。在温度120℃，风速每秒5米条件下干燥10~15分钟，其含水率可降低到50%以下。4.涂胶。采用新研制的无气涂胶装置可降低

用胶量。5.组坯。将涂过胶的网状单片相互交叉平行重叠。此工序可自动组坯。6.热压。板坯在热压机内加压，调节压力可制造出不同比重的层积木。制造建筑结构用材等高强度板材时用高压，制造吸音板时用低压。7.锯切。用往复园锯锯切，使得锯切面整齐。8.表面砂光。可改善板材表面粗糙度。综上所述，层积木的制造工艺比较简单，制造过程中可根据需要进行染色，成型处理时可使用石膏制造出阻燃材。

现已在某地开始试产，月生产量约300m³时，预计有较好的经济效益。

资料来源：日本《スリーリムマガジン》
1986年7期，No 304