

现代胶粘剂技术

陈绪和 译

人造板生产用胶粘剂的发展是致力于：a) 开发复合和混合树脂，以改进合成树脂性能。主要是共同市场国家考虑此种方法。b) 用天然资源（“天然多酚”）生产胶粘剂。某些发展中国家已在此领域取得了进展。c) 用加工剩余物制作胶粘剂代用品，可单独用也可与合成树脂混合使用，亚硫酸盐废液是最重要的例子。d) 用水泥或石膏等无机材料作木质刨花、纤维或废纸纤维的胶粘剂。目前在工业化国家中，此类仅占次要地位，但其重要性可能

会增加。

1. 合成树脂

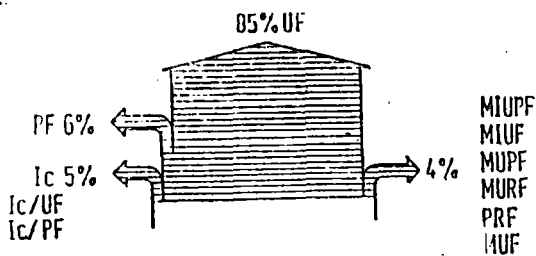
通过复合或混合的方法使传统的、重要而经济的树脂种类大为增加。表1列出了刨花板生产用的各种混合或复合胶粘剂。图1表明了欧洲人造板生产用复合、混合胶粘剂的发展情况。

表1中所有的胶粘剂均符合西德标准 DIN 98763 100型或100G型（室外级并作防腐处理），即可用于高湿度的场合。

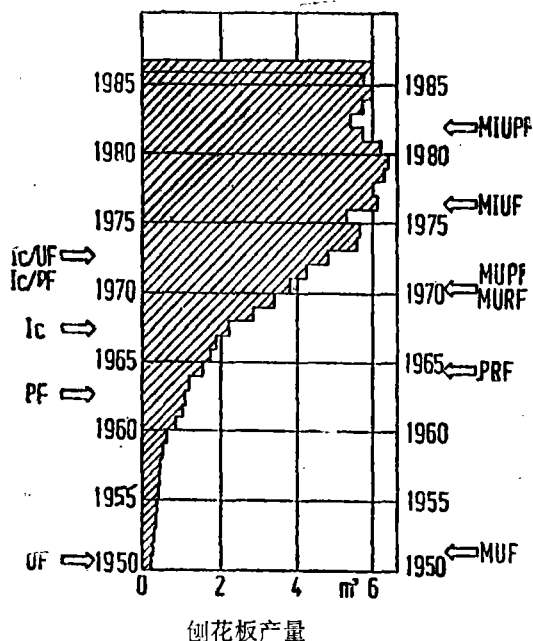
表1 刨花板生产用混合或复合胶粘剂 (Deppe/Hoffmann 1986)

胶粘剂的结构	缩写	备注	说明
三聚氰胺 尿素— 苯酚— 甲醛(FH)	MUPF	见西德专利NO. Dt-AS2020481 Dt-OS2155470	UF脲醛 MF三聚氰 胺甲醛 PF酚醛 I=MDI =异氰酸酯 PFU尿素改 性酚醛
三聚氰胺— 尿素— 苯酚—甲醛 异氰酸酯	MUPF/MDI	表层MUPF, 芯层MDI	
三聚氰胺— 尿素—甲醛 异氰酸酯	MIUF	西德专利 NO. Dt-AS 2615288	
三聚氰胺 尿素 苯酚—甲醛 异氰酸酯	MIUPF		
苯酚—甲醛 异氰酸酯 尿素—甲醛	PF/MDI PF/MDI/UF IUF	表层PF, 芯层MDI 表层PF, 芯层MDI或V20室内级板时仅用PF	
苯酚—甲醛 尿素—改性	PFU	表层PFU/MUPF, 芯层PFU/MDI/PF 表层PEU, 芯层PF或MDI	
苯酚—甲醛 尿素—改性 异氰酸酯	IPFU	西德专利NO. 3346153 有时仅用于V20板	

- 本文是联合国粮农组织1987年9月“人造板专家讨论会”上论文，原文 Adhesives-current Technology—Extending the Resources, 作者 Hans-Joachim Deppe 教授，西德联邦材料检测研究院 (BAM)，西柏林。会议另一篇主要论文《人造板工业在国内和国际市场上的作用—特别关于发展中国家》，刊载《世界林业研究》1988年第1期。



1986年各种胶粘剂用量预测



单一和复合胶粘剂
的开始使用时间
混合胶粘剂的
开始使用时间
图1 欧洲人造板生产用复合—混合胶粘剂
的发展和开始使用时间 (西德WKL研
究所, 1986)
F—甲醛 M—三聚氰胺 R—间苯二酚
Ic—异氰酸酯 P—苯酚 U—尿素

西欧一些国家关于降低甲醛释放的规定将把脲醛树脂分成若干等级。联邦德国在1986年末公布了对危险材料的条例, 此后便产生了E1级板, 其甲醛释放量很小。对贴面人造板也有专门的规定。对生产中密度纤维板专用的脲醛树脂, 要求其能适应气流施胶工艺, 不受干燥机高温的影响。异氰酸酯在使用中的慢性毒性问题可望在不久的将来得到解决, 成品板中无毒性物释放。其它树脂如热塑性树脂、动物胶或“木材活化”工艺, 因其技术和价格上的原因, 在人造板生产中尚不占重要位置。

2. 天然胶粘剂

在该组中, 具有较重要经济价值的是可缩合单宁(多酚)。各种单宁的反应性能差别很大(见表2)。具有重要技术经济价值、用于胶粘剂生产的是合金欢、红破斧木和辐射松的树皮抽提物。如在南非, 用荆树皮为原料生产的单宁甲醛树脂的年产量已超过12,000吨。在马来西亚, 每年用500吨的栗木抽提物作为酚醛树脂的添加剂。在澳大利亚和新西兰, 用辐射松树皮抽提物生产的单宁甲醛树脂的年产量超过1万吨。也曾对其它树种如落叶松或 *Pinus bruttia* 等的树皮抽提物作过试验。1984年 Weismann 和 Ayla 已发表了各种树种树皮抽提物作天然胶粘剂的调查报告。

单宁树脂的优点是: 价廉、固化速度快、可稀释, 因而施胶性能好, 甲醛释放量低, pH值呈中性及在水中稀释性能好(无水污染)。其缺点是性脆(要加增强剂), 组分变异大, 反应性能变异也大, 对pH值的变化敏感, 对木材渗透性高, 施胶量也需增大。此外, 在耐久性方面也存在差异(图2)。尚不清楚用脲醛改性的单宁甲醛树脂是否

表2 用盐酸/甲醛从树皮和木材萃取物中可析出的酚量 (Stiasny数)

树种	原材料	Stiasny数	资料来源
黑荆树	树皮	87.6	Levitin(1977)
破斧木	木材	92.8	Roffael(1976)
土耳其松	树皮	77.8	WeiBmann/Ayla(1980)
欧洲赤松	树皮	24.8	Roffael(1976)
欧洲赤松	树皮	43.4	Dix/Maiutzky(1981)
辐射松	树皮	65.9	Dix/Maiutzky(1981)
辐射松	树皮	80.1	Dix/Marutzky(1981)
欧洲云杉	树皮	50.2	Dix/Marutzky(1981)
欧洲云杉	树皮	50.0c.a	WeiBmann(1981)
欧洲云杉	树皮	64.8	Roffael(1976)
白云杉	树皮	62.8	Levitin(1977)

• 新西兰工业生产萃取物

具有与改性酚醛树脂PFU相同的性质。

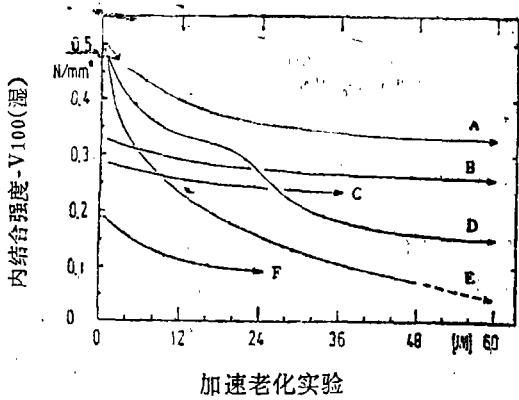


图2 用西德联邦材料研究院 XENOTEST测得的不同胶粘剂木质刨花板的耐久性

A—三聚氰胺脲素酚醛 B—酚醛 C—辐射松单宁甲醛
D—三聚氰胺脲素酚醛，用酸老化 E—三聚氰胺脲醛
F—合金欢单宁甲醛

3. 用加工剩余物制造的胶粘剂

其原料包括制浆造纸废料、农业剩余物或其它木质纤维废料。用高温或延长热压过程并用无机酸分别进行后处理可使亚硫酸盐废液固化。另一种可能是通过氧化耦合形成游离基交联。

用农业剩余物可制得呋喃，而糠醇与甲醛共聚可得线性树脂。硬阔叶材或甘蔗渣经蒸煮萃取可制得木聚糖或其片段，可作为代用材料加入酚醛树脂中使用，其加量可超过70%。

在酸性亚硫酸盐法的制浆过程中约有50%的木材损失了，因而用它的废液作胶粘剂是很有吸引力的，但目前尚未取得突破性进展。Pedersen 工艺太贵，“Chen”工艺有腐蚀性，氧化耦合工艺也较贵。目前，唯一现实的办法是将废液胶粘剂与普通胶粘剂混合使用，例如可与10—15%的脲醛或酚醛树脂混合使用。

4. 无机胶粘剂

水泥和石膏是两种重要的无机胶粘剂。目前，无机胶粘人造板的产量还很有限。共同市场国家的水泥刨花板年产量约为1万立方米。水泥刨花板可采用镁氧水泥和波特兰水泥。这种板的优点是耐久性能好、阻燃和防腐能力强，缺点是比重大、尺寸稳定性差，其抵御水分变化的能力与树脂刨花板相似，膨胀收缩率约为0.3%。此外要注意木材组分对水泥的阻凝作用。

除水泥和水玻璃外，石膏也可用来生产不同结构的板(表3)，石膏的种类决定了板的强度(图3)。其它重要的工艺因子有密度、木膏比、木材的组分。石膏的水合物($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)和无水石膏(CaSO_4)很重要。但硫酸钙半水合物($\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$)更为重要，它可分为 α 和 β 石膏半水合物。 α 石膏半水合物又称灰泥石膏是很重要的， β 石膏半水合物的强度很高，它对用废石膏生产石膏板很重要。有三种不同的石膏：天然石膏、化学石膏和 REA石膏(石灰石洗涤法所得到的制品)。

表3 不同石膏人造板性能的比较

板的 种 类								
性 能	木质刨花板(PF)*	石膏板	天然—化学—REA 石膏刨花板			天然-REA石膏纤维板		
1.板厚 (mm)	19	10	16	10	16	10	10	
2.容重kg/m³	720	850	1090	1160	1130	1200	1160	
3.抗弯强度(N/mm²) (DIN 52362)	21	3-8	5-7	9-10	9-10	8-9	5-6	
4.弹性模量** (N/mm²×10³)	28	2-4	3-4	5-6	5-6	5-6	3-4	
5.内结合强度(N/mm²) (DIN52365)	0.5-1	0.2-0.3	0.5	0.4	0.6	0.3	0.4	
6.线膨胀率(%) (20℃, 相对 湿度30% 20℃, 相对湿 度85%)	0.06	0.03	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03	
8.厚度膨胀(%/24h) (DIN52364)	9	3	2	3	2	1	3	

井 低碱含量(低于整个干燥板材的2%，符合DIN68763)

石膏刨花板和石膏纤维板在不同的气候条件下的尺寸稳定性相似(图4)。

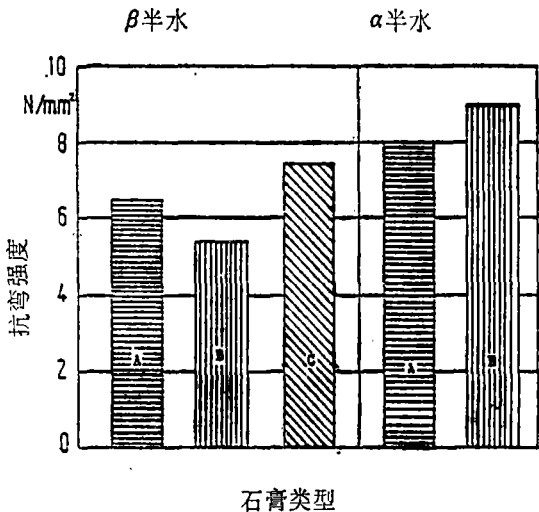


图3 石膏刨花板的强度
A—天然石膏 B—REA石膏 C—磷石膏

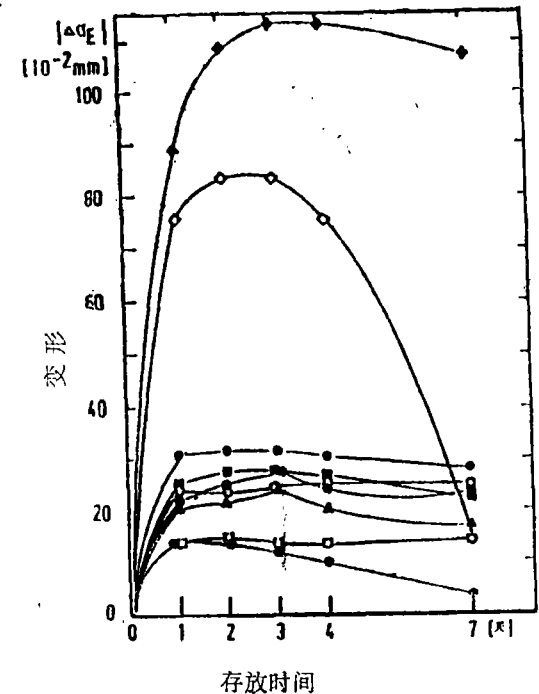


图4 不同气候条件下(20℃/相对湿度30—100%)存放的板的尺寸稳定性(Jan, 1987)

- ◇—木质刨花板, 酚醛, 高碱含量
- ◇— " , 酚醛, 高碱含量
- " , 化学石膏
- " , 天然石膏
- ▲— " , REA石膏
- ⊗—木质纤维板, 天然石膏
- ⊗— " , REA石膏
- " , 天然石膏
- ⊕—石膏板

在半干法工艺中, 水化所需的水分部分地来自刨花, 这促使石膏再水化(固化)。该工艺能耗低, 石膏与刨花的混合物铺装性能好。因石膏含水率低, 可采用连续式工艺, 此时石膏在冷态下固化。

石膏板作室内用途具有一定的市场, 其优点是: 无环境污染、阻燃性能好、价廉, 缺点是性脆、强度低、加工性能差。石膏刨花板和石膏纤维板就是用刨花或纤维来增强以克服这些缺点。目前, 西德石膏纤维板的消耗量约为石膏板消耗量的10—15%。

与普通刨花板相比, 石膏刨花板的缺点是: 强度低50%; 不适宜进行表面装饰处理用于家具; 石膏粉尘污染问题; 比重大; 对水分敏感、尺寸稳定性差。因石膏固化时间长, 建造同样规模的石膏刨花板厂要比木质刨花板厂的基建投资高一倍, 运费也要高1/2。但石膏刨花板的价格与性能的比率较佳。此外, 今后石膏纤维板和石膏刨花板将占据原属普通刨花板的作室内建筑用的部分市场, 主要用作天花板和屋顶, 但不用作家具。预计将来, 无机胶粘刨花板和纤维板在西德用于室内建筑的将占人造板总用量的20%。