

研究与开发

改性酚醛树脂胶合高含水率单板

时君友 王喜军 金学峰

摘要 采用常规酚醛树脂胶压制多层结构胶合板时,单板含水率通常要求在 8% 以下。本研究通过缩合物的共混-共缩聚方法,采用间苯二酚树脂对酚醛树脂进行改性,探讨了间苯二酚树脂的加入量、酚醛树脂摩尔比、混合比、热压条件等对胶液的粘度、缩合度、稳定性、固化时间,及胶合质量的影响。结果表明,当单板含水率提高到 16% ~ 18% 时,生产的结构胶合板物理力学性能指标达到了 GB 9846.1-12-88 对 I 类胶合板的要求,并大幅度地降低了胶合板的制造成本。

关键词 酚醛树脂;间苯二酚 甲醛树脂;改性;高含水率单板;胶合板;胶合

Gluing High Moisture Content Veneer with Modified PF Resin

Shi Junyou

(Jilin Forestry College, Jilin 132013)

Wang Xijun Jin Xuefeng

(Northeast Forestry Industrial Company of Jiaohe City, Jiaohe City 130025)

Abstract Normally, moisture content of veneer for structural plywood bonded with current PF resin is required to be less than 8%. In this study, PF resin was modified with resorcinol resin by mixed co-condensation. Effects of added amount of resorcinol resin, molar ratio of PF resin, mixture proportion and hot-pressing condition on glue viscosity, condensation degree, stability, curing time, and bonding quality were studied. The results showed that moisture content could be increased up to 16% ~ 18%, physical and mechanical properties of the plywood conformed with the standard of GB 9846.1-12-88. Manufacturing cost of the plywood could be reduced.

Keywords PF resin; Resorcinol-formaldehyde resin; Modification; High moisture content of veneer; Plywood; Gluing

结构用胶合板通常采用酚醛树脂胶,以其具有原料易得,工艺简单,胶合强度高,耐水、耐气候等优点。使用酚醛树脂作胶粘剂时单板最适宜的终含水率在 8% 以下,一般为 3% ~ 6%,而多层胶合板要求的单板含水率更低些。这就大幅度地提高了干燥能耗,降低了干燥机生产能力。同时由于含水率过低,单板的变形、干缩与破损又严重地影响了产品质量,使制造成本大增。因此,工厂迫切希望使用高含水率单板制造结构胶合板,然而采用常规酚醛树脂胶粘剂用于胶合高含水率单板时,热压过程中会出现开胶、鼓泡、透胶、胶合强度降低及其它方面的问题。因此,开发能胶合高含水率单板的胶粘剂,成为人们普遍关注的课题^[1]。

关于高含水率单板的定义,在日本是指终含水率 18% ~ 20% 生产脲醛胶合板的单板,而美国则指终含水率为 13% ~ 20% 生产酚醛胶合板的单板^[2]。高含水

率单板胶合的两个特点^[3]:一是由于单板含水率较高,不能充分吸收胶液中的水分,胶层水分较多,使胶液粘度不易提高,热压时胶液易向木材内部渗透,造成胶层缺胶或透胶;二是由于水分蒸发需要吸收热量,使胶层温度上升缓慢而不能充分固化,致使胶合强度下降。最终表现为卸压时合板的开胶、鼓泡等缺陷。

采用高缩合度并具有快速固化性能的胶粘剂,是使高含水率单板达到良好胶合的有效方法。间苯二酚树脂具有优良的耐水、耐气候等综合性能,反应活性大、固化速度快是这种树脂的突出优点。

1948年,第一次投入工业生产的聚合物共混物 ABS树脂,开拓了聚合物共混改性的新领域。使用少量某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂,是经常使用并且很有成效的一种手段,合成胶粘剂也不例外。日本铃木仁^[4]采用乳液酚醛树脂胶作胶合板胶粘剂,湿强度高,且具有预压性能、活性期长的良好效果。在美国的一项专利^[5]中还介绍了一种以低缩聚度的酚醛树脂改性脲醛树脂,用于胶合层积木和表板为薄单板

收稿日期 1996-11-06
时君友:吉林林学院副教授,吉林市 130032; 王喜军、金学峰:分别是吉林省蛟河市东北林产工业公司高级工程师和助理工程师,蛟河市 130025

的胶合板,克服了一般酚醛树脂胶易透胶的现象,也适于预压作业。

本项研究在前人研究的基础上,通过分析间苯二酚树脂加入量、酚醛树脂的摩尔比、混合比、热压条件等对胶液粘度、缩合度、稳定性、固化时间、及胶合质量的影响,以单板终含水率 16%~18% 为目标,用少量间苯二酚树脂对甲酚酚醛树脂进行共混、共缩聚改性。经实验室试验后,在蛟河市东北林产工业公司胶合板车间大力协作下,成功地进行了生产性试验。

1 原料与设备

1.1 原料

(1)苯酚 工业品,含量 98.6%,北京燕山石油化学工业公司生产。

(2)甲醛 工业品,甲醛含量 36.5%,甲醇含量 8%,吉林化学工业公司生产。

(3)间苯二酚 工业品,含量 98%,北京燕山石油化学工业公司生产。

(4)落叶松树皮粉 工业品,牙克石木材加工栲胶联合厂生产。

(5)单板 树种有楸木、椴木、桦木、杨木、色木;单板厚度为 1.1 mm、2.0 mm,幅面 400 mm×400 mm、1120 mm×1830 mm;含水率为 16%~18%。

(6)辅助材料 完全采用工业品级

1.2 主要仪器与设备

(1)实验设备 1 000 ml三口瓶,水浴锅,温度计,搅拌器,阿贝折光仪,涂-4杯,天平,烧杯,秒表,聚合时间测定仪,万能力学试验机,热压机(单层,电加热,幅面 400 mm×400 mm,上海人造板机器厂制造)。

(2)生产设备 生产幅面 1.22 m×1.83 m胶合板的十层热压机,哈尔滨林机厂制造。

2 实验室试验

2.1 试验方案

(1)以常规的胶合板用水溶性酚醛树脂与常规的间苯二酚-甲醛树脂相混合,混合比 PF:RF在 8:2或 9:1条件下,无论是常温混合,还是加热混合,胶液均在短时间内结块而无法应用。

(2)苯酚与甲醛在碱性介质中进行缩聚反应,当反应液粘度达 80~120 mPa·s时,再加入间苯二酚单体,或者将甲醛分成二份,先是苯酚与甲醛在碱性介质中进行羟甲基化反应到一定时间后,加入间苯二酚及第二次甲醛,所制得的胶粘剂在胶合含水率为 16%~18% 单板时,效果都较差。前者活性期过短,胶层过早固

化,表现为合板开胶,后者残留苯酚较多。

(3)将苯酚与甲醛在碱性介质中缩聚到粘度为 400~500 mPa·s,控制游离甲醛在一定范围之内。间苯二酚树脂采用摩尔比(F/R)为 0.5~0.7合成的热塑性树脂。二种初聚合物(简称初聚物)混合后再加入适量助剂等,所得混合树脂具有良好的相溶性及胶合性能。但配方合成工艺不同时,所得到的产物性能差别较大。

通过以上探索试验,可以看出第三种方案是可行的,以后就以第三种方案为主线,展开一系列试验。

2.2 RF初聚物和 PF初聚物的摩尔比、混合比与胶合强度的关系

在固定各自的反应时间、混合后的反应时间及终点粘度、调胶方法及单板含水率 16%~18% 等条件下,调整 RF与 PF初聚物的摩尔比,分别在混合比(PF:RF)为 8:2、9:1制板,试验数据如表 1。

表 1 初聚物摩尔比、混合比与胶合强度的关系

Tab. 1 Relation among molar ratio of primary polymer, mixture ratio and shearing strength

初聚物 F/P摩尔比	初聚物 F/R摩尔比	PF:RF 混合比	胶合强度 (MPa)
2:6	0.3	8:2	0
		9:1	0
2:4	0.4	8:2	1.04(55)
		9:1	0
2:2	0.5	8:2	1.28(55)
		9:1	1.22(50)
2:0	0.6	8:2	1.32(70)
		9:1	1.24(65)
1:8	0.7	8:2	1.28(70)
		9:1	1.18(60)
1:6	0.8	8:2	0.98(60)
		9:1	0.56(50)

注:1.胶合强度按 GB 9846.1-12-88测定;2.括号内数字为木材破坏率,胶合强度零值指合板开胶或鼓泡现象;3.试板制造条件为:单板含水率 16%~18%,热压温度 130±5℃,压力 1.0 MPa,时间 4.2 min(三层)。

从表可知,F/P的摩尔比越高,胶合强度及木破率越低,甚至发生鼓泡现象。其原因可能是由于其树脂含量随摩尔比升高而降低的结果。初聚物的混合比与胶合强度无明显变化,RF所占比例大的,胶合强度略高。

2.3 RF初聚物加入量、单板含水率与胶合强度的关系

按表 1中第 4组的摩尔比分别合成 PF、RF初聚合物,然后按 RF重量占 10%、20%、30%的比例与 PF混合,在 70℃条件下反应一定时间,以达到预定的粘度为终点。压板工艺:桦木、楸木混合;单板厚度 1.10 mm;热压温度 130±5℃;压力 1.0 MPa;时间 4.2 min。

(三层)。共混树脂在固定助剂用量,经适当共聚反应后使用。涂胶量为 $200\pm 10\text{ g/cm}^2$ 单板含水率分别为 16%、18%、20%,所测胶合强度及木破率如图 1所示。

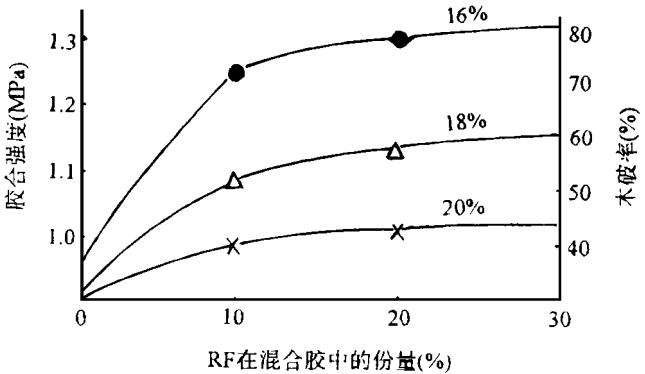


图 1 不同含水率的单板的胶合强度和木破率

Fig. 1 Shearing strength and wood failure with different moisture contents of veneer

从图 1可见,在试验范围内单板含水率越低,胶合强度越高,木破率也有所提高。胶合强度随着 RF的比例增加而增加,RF在 0~ 10%,提高得非常明显;在 10%~ 30%范围内,提高幅度不大。

从经济效益上分析,当 RF加入量为 10%时,成本比固体含量 50%的普通 PF树脂胶高出 8%。但由于可使用高含水率单板,降低了单板的干燥成本及提高了单板利用率,可使综合制造成本下降 18.5%。

2.4 初聚物缩合程度的影响

2.4.1 RF初聚物的缩合程度对胶液稳定性的影响

用表 1第 4组配方,RF加入量为 10%,在 PF的反应程度、调胶共聚时的助剂用量固定不变的条件下,改变 RF的缩合程度,即控制 RF的粘度,试验结果表明 RF缩合程度过小或过大,与 PF树脂相溶性或贮存稳定性都不好(见表 2)。

表 2 RF的缩合程度与 PF的混溶性和贮存稳定性的关系

Tab. 2 Relation among condensation degree, cosolvency with PF and stability

序号	RF粘度* (s)	RF终点粘度** (s)	与 PF树脂 混溶性	贮存 稳定性
1	2.0	1.4	良好	分层
2	2.8	1.8	良好	72d
3	3.2	2.0	良好	64d
4	不能流动	2.4	较差	-

* 用格氏管测出的秒数,下同;
** 终点粘度是指合成反应结束时测得的粘度。

2.4.2 PF初聚物缩合程度对胶液贮存稳定性的影响

把 RF粘度固定在 2.8秒,在调胶时的助剂用量一定的条件下,改变 PF的缩合程度,所得结果见表 3。

表 3 PF缩合程度与贮存稳定性的关系

Tab. 3 Relation between condensation degree of PF and its stability

序号	PF粘度 (s)	终点粘度 (s)	与 RF树脂 混溶性	贮存稳定性
1	2.4	1.5	良好	粘度增长慢不易分层
2	3.6	1.8	良好	有分层
3	8.4	2.2	良好	粘度增长较快,7天凝胶
4	不能流动	3.4	良好	30分钟即凝胶

从表 3结果看出,即使 PF缩合度很高,但与 RF仍有良好的混溶性,只是贮存稳定性却随着 PF缩合程度的增大而有明显降低。

2.4.3 混合物粘度的影响

混合后的粘度基本上符合“混合物法则”^[6],常用下式表示: $P = P_1U_1 + P_2U_2$

式中: P— 双组分体系的某一指定性能,如密度、电性能、粘度、热性能、力学性能、扩散性能等;

P_1, P_2 — 组分 1及 2的相应性能;
 U_1, U_2 — 组分 1及 2的浓度,可以体积份数、重量份数或摩尔份数表示。

可以根据上列公式预测混合物的粘度。

改性胶粘剂随着粘度的增加胶合强度有增加的倾向,见图 2。此外,随着粘度的增加,透胶性能有很大改善,非常适合高含水率单板的胶合。

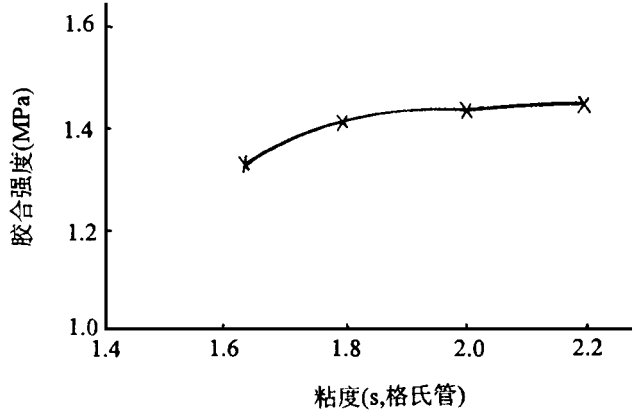


图 2 改性胶粘度与胶合强度的关系

Fig. 2 Relation between viscosity of modified glue and shearing strength

2.5 改性酚醛树脂胶工艺性能试验

2.5.1 填料对适用期的影响

为提高改性酚醛树脂

表 4 填料对改性胶适用期的影响

表 4 填料对改性胶适用期的影响

Tab. 4 Effect of filler on pot life of modified glue

序号	填料品种与用量	胶合强度* (MPa)	凝胶时间 (h)
1	—	0.78(75)	20(室温 20℃)
2	落叶松栲胶粉, 5%	1.48(80)	16(室温 20℃)
3	落叶松树皮粉, 5%	1.04(70)	26(室温 20℃)

* 指湿状强度,括号内数字为木材破坏率;合板是在涂胶单板闭合陈化 8 h后热压而成。

的固化速度及固体含量,但又要保证有足够的适用期,以适应胶合高含水率单板工艺的需要。在固定助剂用量,单板含水率严格控制在16%~18%的前提下,测定了不同填料调制改性酚醛树脂胶在室温下由流动状态变成凝胶化的时间。结果见表4。

从表4结果看,加落叶松树皮粉效果最好。

2.5.2 聚合时间测定 分别称取上述三种试样1g,按GB14074.12-93的方法,只是铁板温度改为130±1℃,测定聚合时间,测定2次,结果见表5。

表5 填料对聚合时间的影响

Tab. 5 Effect of filler on polymeric time

序号	填料品种与用量	聚合时间(s)
1	——	29
2	落叶松栲胶粉,5%	24
3	落叶松树皮粉,5%	26

从表5试验结果可见,改性酚醛树脂胶聚合时间≤30s,明显低于常规酚醛树脂胶聚合时间50~70s的指标。以含水率为5%~8%的单板,分别采用常规胶与改性胶在相同的热压条件下压制三层胶合板,合板达到同样的胶合强度,前者需要3.6min,后者仅需2.4min。可见改性胶确实提高了固化速度。

2.5.3 陈化时间对胶合强度的影响 以5%落叶松树皮粉为填充剂,加入1.5%助剂在室温下搅拌均匀后涂胶,涂胶量为200±10g/m²。涂胶单板选择桦木,含水率16%~18%,表背板树种任意。组坯后闭合陈化,测定不同陈化时间条件下的合板胶合强度,结果见表6。

表6 陈化时间与胶合强度的关系

Tab. 6 Relation between assembly time and shearing strength

序号	陈化时间(h)	胶合强度(MPa)
1	0	1.24(55)
2	2	1.28(70)
3	4	1.30(75)
4	8	1.32
5	12	1.26

注 括号内数字为木材破坏率(%)

2.5.4 热压条件的确定 由于单板含水率高,在借鉴生产实际的有效经验基础上,经反复试验探索,确定热压条件如下:热压温度125±5℃;热压时间1.4min/mm,压力0.8~1.0MPa。

3 生产性试验及结果

中试在蛟河市东北林产工业公司胶合板车间进行,所用设备均为车间的生产设备。

改性酚醛树脂胶的混合比(PF:RF)为9:1,助剂

用量1.5%。苯酚-甲醛树脂的初聚物主要指标为粘度600~800mPa·s/25℃,固体含量49%~51%,pH值11~12;间苯二酚-甲醛树脂初聚物指标为粘度80~120mPa·s/25℃,固体含量44%~46%,pH值8~9。用落叶松树皮粉作填充剂,加入量5%。单板厚度20mm,含水率严格控制在16%~18%,以桦木或色木为涂胶板,楸木、杨木为芯板,涂胶量200±10g/m²。热压条件:单位压力1.0MPa,温度125℃,时间1.4min/mm,涂胶组坯闭合陈化(预压)2h后热压。制成1层20mm车厢底板,幅面1220mm×1830mm,共150张。从生产情况看,胶液性能稳定,完全满足多层胶合板生产的工艺要求,有较强的操作性。生产的150张车厢底板无一发生开胶、鼓泡。产品经吉林省林产(商)产品质量监督检测站测试,结果认为,胶合板各项物理力学性能指标均达到I类胶合板标准要求。

4 经济效益分析

(1)改性酚醛树脂胶可用原树脂胶生产设备制备,无需增添新设备。此胶调制方法简单,工人易于掌握。但由于采用了间苯二酚为改性剂,使制胶原料成本增加8%。

(2)单板含水率由5%~6%提高到16%~18%,使干燥机生产能力提高30%~50%。在气温较高的春夏季节,单板只需室外晾晒一定时间,即可满足工艺要求,节约大量能源。据工厂测算,单板含水率由5%提高到12%,就可降低干燥成本40%。

(3)由于单板含水率的提高,单板干缩量相应降低50%~60%,并使单板具有足够的韧性,降低了单板的破碎率,达到了大幅度提高单板利用率的目的。

综上所述,尽管胶料成本有所增加,但据生产企业测算,胶合板的制造成本下降了18.5%。而且生产量越大,其经济效益越显著。

5 参考文献

1 Terry Sellers Jr. et al.,防谷才英译.对中含水率合板用PF胶粘剂中加入三种填充剂的研究.合板工业(日),141,23~31

2 小西信等.对胶合板胶合使用单板含水率扩大容许范围的研究.日本接着协会志,1984,(1):17~21

3 田村靖夫等.高含水率单板生产胶合板的研究.木材工业(日),1978,(1):12~17

4 铃木仁. Japan KoKai, 77 51430(1977)

5 U. S 3,6586 22(1972)

6 吴培熙,张留成.聚合物共混物改性原理及工艺.轻工业出版社,1984.6