

研究与开发

刨花板用快速固化酚醛树脂胶的研究

艾 军 濮安彬 李晓平 陆仁书

**摘要** 本研究采用不同于传统合成工艺的方法研制成低毒、高分子量的刨花板用快速固化酚醛树脂胶。试验结果表明,该胶的固化速度较普通酚醛树脂胶提高了40%左右;用此胶压制成的刨花板,其胶合性能达到了德国DIN 68763 V 100耐水刨花板标准,且热压时间较普通酚醛树脂胶刨花板可缩短25%左右。  
**关键词** 酚醛树脂;高分子量;快速固化;刨花板

A Study on Fast-curing Phenol Formaldehyde Adhesive

Ai Jun Pu Anbin Li Xiaoping Lu Renshu  
(Northeast Forest University, Harbin 150040)

**Abstract** This paper introduced a newly developed PF resin for particleboard manufacture specialized in low toxicity, high molecular weight and fast curing. The result shown that the curing speed of the resin was about 40% faster than that of commonly used PF resin. The properties of particleboard bonded with this resin reached German Standard DIN 68763 V 100. The hot-pressing time was reduced by about 25% , compared with that of commonly used PF resin.  
**Keywords** PF resin; High molecular weight; Fast curing; Particle board

**1 前言**  
酚醛树脂胶是木材加工中使用的主要胶种之一,用量仅次于脲醛树脂胶。酚醛树脂具有胶合强度高,耐水、耐热、耐磨及化学稳定性好等优点,因此在生产耐水、耐候性室外级刨花板中具有特殊的意义。  
在国际上酚醛树脂胶刨花板的产量占世界刨花板总量的10%左右。尽管目前我国刨花板的85%以上用在家具行业<sup>[1]</sup>,但酚醛树脂胶刨花板在我国建筑业的应用前景也是十分广阔的。如可用于室外做墙板、混凝土模板、包装材料,也可做地板,还可用于制造车辆车厢,取代部分珍贵木材和部分钢材。早在1970年1月1日德国就制订了条例规定凡用于结构上有重量负荷的刨花板都应使用酚醛胶<sup>[2]</sup>。  
目前,刨花板用脲醛树脂胶(固体含量60%)价格为2400元/吨左右,刨花板用酚醛树脂胶(固体含量46%)价格为4400元/吨左右,每m<sup>3</sup>刨花板用脲醛胶的胶粘剂成本为285元/m<sup>3</sup>,用酚醛胶的胶粘剂成本为480元/m<sup>3</sup>,酚醛胶胶粘剂成本较脲醛胶高68%。另外,由于脲醛胶刨花板和酚醛胶刨花板的热压时间不同,

一条3万m<sup>3</sup>/a的脲醛胶刨花板生产线只能生产1.5万m<sup>3</sup>/a的酚醛胶刨花板。因此,除酚醛胶的成本高外,其固化速度慢、刨花板生产率低也是酚醛胶刨花板成本高的另一重要原因。  
本研究目的在于制备出适应室外级刨花板要求、性能良好的快速固化酚醛树脂胶。  
**2 试验材料及方法**  
**2.1 快速固化酚醛树脂的制备**  
**2.1.1 主要原料**  
苯酚 工业  
甲醛(36.6%) 工业  
氢氧化钠(40%) 工业  
**2.1.2 制备工艺** 将熔化了了的苯酚投入到1000ml三口烧瓶中,升温至40~50℃,搅拌,按一定配比加入第一份甲醛,调节反应介质pH为弱碱性;升温至80~90℃,恒温反应一定时间后,降温至50~60℃,加入第二份甲醛,同时用NaOH调整反应介质pH为9~12,缓慢升温至90℃±5℃,恒温反应一定时间,再降温至50~60℃,加入第三份甲醛,在70~80℃下反应至所需粘度后迅速降温至40℃以下,即获得快速固化酚醛树脂。

**2.1.3 主要性能指标的测定** 按上述合成工艺条件制备的快速固化酚醛树脂,其主要性能指标测定结果如下(此树脂命名为 GF-型酚醛胶):

|                  |        |
|------------------|--------|
| 游离酚 (%)          | ≤ 0.2  |
| 游离醛 (%)          | ≤ 0.15 |
| 可被溴化物 (%)        | 11~ 13 |
| 聚合时间 (s, 150℃)   | 38~ 40 |
| 固体含量 (%)         | 45~ 48 |
| 粘度 (s,涂 4杯, 20℃) | 25~ 50 |

**2.2 酚醛胶刨花板的制造及其物理力学性能的测试**

**2.2.1 试验材料** 小黑杨 (15年生)采自哈尔滨市植物园,实验室制取刨花,干燥后刨花含水率为 2%。

选择三种酚醛胶 (见表 1)分别压制刨花板,并测定其性能指标 (见表 3)

表 1 三种类型酚醛树脂胶的固体含量

Tab. 1 Solid content of 3 types of PF resin

|          |      |      |      |
|----------|------|------|------|
| 树脂型号     | DF-1 | DF-2 | DF-3 |
| 固体含量 (%) | 46   | 45   | 45   |

其中: DF-1为“八五”攻关课题研制的刨花板用低毒酚醛胶;  
DF-2为东北林业大学研制的低毒酚醛胶;  
DF-3为本研究研制的快速固化酚醛胶

**2.2.2 试验方法** 施胶是采用气压 (0.4 MPa)喷胶方法在实验室拌胶机中进行。施胶后的刨花手工铺装 在幅面为 370 mm× 340 mm 垫板上。预压压力为 1.5 MPa,时间为 1 min,再经热压而成 12 mm 厚的刨花板,热压温度为 180℃。

**2.2.3 测试标准** 按德国室外用刨花板标准 DIN 68763 V 100对刨花板物理力学性能指标中的静曲强度、内结合强度、吸水厚度膨胀率进行检验。结果分别为:  $MOR \geq 19.0 \text{ MPa}$   $IB \geq 0.15 \text{ MPa}$ 和  $TS \leq 12.0\%$ 。

**3 结果与讨论**

现阶段木材加工工业中使用的酚醛树脂都是在强碱性介质中合成的。苯酚与甲醛的摩尔比小于 1,即在过量的甲醛存在下进行反应<sup>[3]</sup>。在强碱性催化剂作用下,优先进行甲醛对苯酚的加成反应。众所周知,缩聚反应速度远较加成反应慢,因而最终得到的甲阶酚醛树脂是由少量单体、一羟甲基酚、多羟甲基酚及不同低聚合度的物质组成的混合物,它的分子量分布宽且平均分子量较小。

普通的水溶性酚醛树脂由于其分子

量分布宽、平均分子量小,加之苯环的位阻效应等原因,固化速度较慢。为制取快速固化酚醛树脂,在合成过程中,通过不同阶段的碱量来控制进行树脂的合成,最终可得到高分子量的快速固化酚醛树脂。由于此合成工艺有别于传统合成工艺,因此在合成过程中,反应变化规律亦有所不同,为此进行了几种工艺因素对树脂性能影响的探索。

**3.1 低碱量阶段反应物料的摩尔比**

此阶段甲醛与苯酚的摩尔比是本树脂合成的重要影响因素之一,是决定树脂最终分子量大小的关键。通过聚合时间的测试结果可以看出 (见表 2),当甲醛与苯酚的总摩尔比为 2.1~ 2.3 时,此阶段的甲醛与苯酚的摩尔比小于 1.0 时,聚合时间较长,基本上起不到增加固化速度的作用;而当甲醛与苯酚的摩尔比大于 1.1 时,聚合时间有显著的变化。因此,此阶段甲醛与苯酚的摩尔比确定为 1.0~ 1.3 之间。

表 2 低碱量阶段甲醛与苯酚摩尔比对树脂聚合时间的影响

Tab. 2 Effect of molar ratio (F: P) at low alkali stage on curing time

|                |     |     |     |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 甲醛:苯酚 (mol比)   | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 1.3 |
| 聚合时间 (s, 150℃) | 92  | 89  | 74  | 45  | 40  | 38  |

**3.2 高碱量阶段反应物料的投放次数**

通过试验发现,在高碱量反应阶段一次投料,所得树脂的性能欠佳。为了提高固化速度,降低游离酚、游离醛含量,提高羟甲基含量,此阶段采用二次投放甲醛的方式,并对羟甲基、游离醛含量进行了跟踪分析 (如图 1 示)。

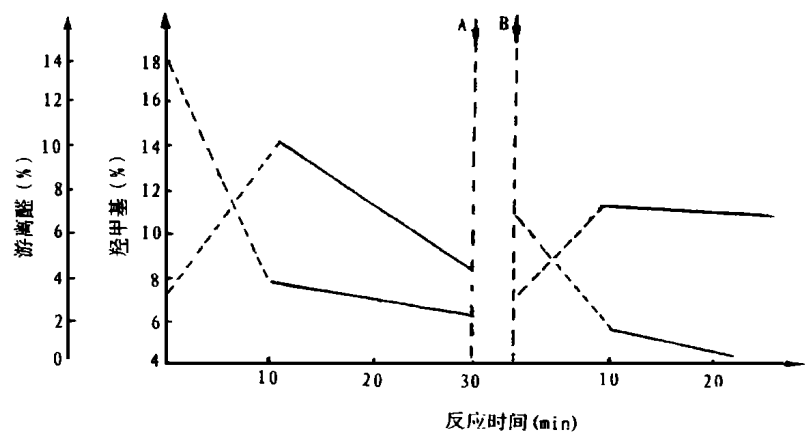


图 1 游离醛及羟甲基含量随反应时间的变化  
A 第一次甲醛反应终点 B 投入第二次甲醛  
Fig. 1 Change of free formaldehyde and hydroxymethyl contents with reaction time  
A Reaction termination for the firstly added formaldehyde  
B Adding the second portion formaldehyde

由图 1可看出,在第一次甲醛反应阶段,羟甲基含量下降速度较快,说明此阶段部分羟甲基发生了缩合反应,且通过测定发现游离酚含量较高;在投入第二次甲醛之后,羟甲基含量迅速上升且基本保持不变,而游离酚含量进一步下降,即第二次甲醛主要用于羟甲基的生成同时又使游离酚含量进一步下降

### 3.3 反应温度

利用传统合成工艺合成的酚醛树脂,由于其分子量较小,因此,反应程度易控制,而在本试验中,最终要合成出高分子量的酚醛树脂,所以反应温度的控制及选择就显得尤为重要

随反应温度的升高,游离酚及游离醛含量下降,但随之羟甲基含量的下降速度亦加快(如图 2示) 对本工艺所合成树脂来说,在增大分子量的同时,必需保证有足够的羟甲基含量,这样在分子量较大的情况下,树脂才能具有较好的水溶性及胶合强度,因此在反应后期选择反应温度在 70~ 85℃ 之间。

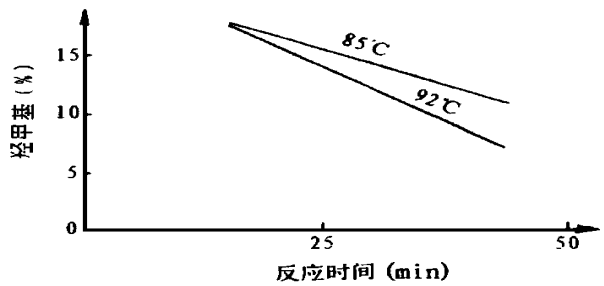


图 2 反应温度对羟甲基含量的影响  
Fig2 Effect of reaction temperature on content of hydroxymethyl

### 3.4 刨花板的物理力学性能比较

影响酚醛胶刨花板的物理力学性能的因素很多,为便于对比,将热压温度确定为 180℃,刨花板密度设定为 0.70 g/cm<sup>3</sup>,施胶量为 9%,热压时间分别为 6 min 和 8 min 不同种类酚醛胶刨花板的物理力学性能见表 3

| 表 3 3种类型酚醛胶刨花板物理力学性能的对比<br>Tab.3 Properties of particleboard bonded with 3 types of PF resin |      |                              |            |               |               |                              |                     |                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------------------------|------------|---------------|---------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 序号                                                                                           | 胶种   | 实测密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 含水量<br>(%) | 热压时间<br>(min) | MOR<br>(M Pa) | MOE<br>(10 <sup>3</sup> MPa) | IB(水煮 2h)<br>(M Pa) | TS(24 h)<br>(%) |
| 1                                                                                            | DF-1 | 0.71                         | 6.70       | 6             | 26.59         | 2.93                         | 0.23                | 17.26           |
| 2                                                                                            | DF-1 | 0.71                         | 6.64       | 8             | 30.18         | 3.16                         | 0.30                | 12.31           |
| 3                                                                                            | DF-2 | 0.69                         | 6.81       | 6             | 31.48         | 3.41                         | 0.24                | 13.43           |
| 4                                                                                            | DF-2 | 0.68                         | 6.54       | 8             | 32.15         | 3.59                         | 0.32                | 11.49           |
| 5                                                                                            | GF-1 | 0.70                         | 6.77       | 6             | 28.96         | 3.26                         | 0.34                | 11.42           |
| 6                                                                                            | GF-1 | 0.71                         | 6.89       | 8             | 29.85         | 3.40                         | 0.35                | 9.44            |

由表 3可以看出,热压时间延长,刨花板的总体物理力学性能呈上升的趋势。当热压时间由 6 min 延长至 8 min 时,静曲强度和弹性模量提高不大,而内结合强度及吸水厚度膨胀率指标有较大的提高。同时,还可看出,GF-型酚醛胶刨花板在热压时间为 6 min 时,其板的物理力学性能均达到了德国室外级刨花板标准。

## 4 结论

(上接第 9 页)

超过国际 GB 5850- 86的要求。用不同树种木材作芯条的细木工板之间的性能有一定差距,表明芯条的选材对细木工板质量有重要作用。

4.2 芯条用材的密度、硬度、横截面干缩系数对细木工板性能的影响最为明显。因此,细木工板生产中芯条材树种一般不应混杂使用。但对于密度、硬度、横截面干缩系数相近的木材,可以混用。

4.3 选用不同树种的木材作芯条时,应根据木材的密度与硬度对芯条加工的机床作相应的调节,同时,对热压工艺也应作适当调整。此外在设计板坯厚度和热压

本研究采用了不同于传统合成工艺的方法研制成了室外级刨花板用快速固化酚醛树脂,此树脂固化速度快,明显缩短了热压所需的时间。

## 5 参考文献

- 吕时铎.我国人造板工业用胶粘剂的现状及发展趋势.林产工业,1989,16(1): 4~ 7
- Moslemi A A. Particleboard. 1974
- 殷荣忠编.酚醛树脂及其应用.化学工业出版社,1994

工艺参数时,应考虑芯条材料的压缩性。

4.4 从试验结果看,细木工板芯条宜采用密度在 0.4 ~ 0.6 g/cm<sup>3</sup> 材质中硬或略软的木材。这类木材作芯条制作的细木工板有较高的胶层剪切强度和横向静曲强度以及较低的翘曲度和波纹度。

## 5 参考文献

- 张帝树等.细木工板.中国林业出版社,1984
- 成俊卿主编.中国热带及亚热带木材识别、材性和利用.科学出版社,1980
- 吴智慧等.用水杉和池杉材作芯材生产细木工板的研究.林产工业,1994,21(1)
- 成俊卿主编.木材学.中国林业出版社,1985