

快速固化酚醛树脂胶研究初报

赵临五 王春鹏 刘 奕 王 静 金立维

摘要 用复合催化剂和先进聚合工艺制得的快速固化酚醛树脂胶具有低毒和快速固化的优点。添加 5%~10% 固化剂可使酚醛树脂胶的热压温度、热压时间与脲醛树脂胶相近。

关键词 酚醛树脂; 固化剂; 快速固化

Preliminary Report of Study on Fast-curing Phenol Formaldehyde Resin

Zhao Linwu Wang Chunpeng Liu Yi Wang Jing Jin Liwei

(Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, CAF, Nanjing 210042)

Abstract Fast-curing PF resins with low toxicity and fast curing were prepared by using complex catalytic agent and advanced technology. Study results showed that hot pressing temperature and time of the PF resins with 5%~10% curing agent were similar to those of commonly used UF resins.

Keywords PF resin; Curing agent; Fast curing

酚醛(PF)树脂固化后具有较好的胶合强度和优良的耐候性,是室外级人造板常用的胶粘剂。但是 PF 胶具有颜色较深和固化温度较高的缺点。一般 PF 胶需要 130℃~150℃热压才能固化交联,产生较好的胶合强度和木材破坏率。热压温度达不到 130℃以上时,只能用延长热压时间降低生产能力的方法来保证质量。

国内 PF 胶主要用于生产混凝土模板、车厢板等室外级胶合板。国外有 10%的刨花板用 PF 胶制造,大量用于建筑业。国内 85%的刨花板用于家具业,几乎全用脲醛(UF)胶,没有 PF 胶刨花板。究其原因,除了认识习惯和成本较高外,PF 胶固化比 UF 胶慢,国内还没有适合刨花板、中纤板用的快速固化 PF 胶,也是主要原因之一。按我国人造板产业政策,将重点发展利用小径材的刨花板、中纤板^[1]。若能研制出快速固化 PF 胶,用于生产 OSB 板、中纤板,扩大人造板在我国建筑业的应用领域,前景十分广阔。

国内外科技人员在提高 PF 胶的固化速度方面进行了大量研究工作,归纳起来有下列方法:

(1)用 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 等二价金属离子使苯酚邻位羟甲基化比例提高,未固化 PF 树脂

自由对位增多,因而固化速度快^[2,3]。

(2)高碱性 PF 树脂凝胶时间短^[4]。

(3)高聚合度 PF 树脂固化快^[5]。

(4)外加固化促进剂缩短热压时间或降低热压温度^[6]。

在综合前人研究路线的基础上,决定选用复合催化剂,并改进聚合工艺,制得低游离酚、低游离醛、固化较快的 PF 树脂,再加入 5%~10%自制固化剂,可使 PF 胶压制人造板的热压温度、热压时间与 UF 树脂相当。该快速固化 PF 胶适合生产 OSB 板、室外级中纤板。现将该 PF 胶的性能指标及该胶在不同热压温度、不同热压时间压制胶合板的情况介绍如下。

1 PF 胶性能指标

1.1 理化指标

用复合催化剂制得的快速固化 PF 胶和用 NaOH 为催化剂制得的 PF 胶的理化指标见表 1。

1.2 凝胶时间

用 100℃恒温水浴测凝胶时间,可以反映 PF 胶的固化速度,表 2 列出快速固化 PF 胶和普通 PF 胶的凝胶时间比较。

由表 2 可见,不加固化剂时快速固化 PF 胶与普通 PF 胶的凝胶时间差别不大,加入 5%~10%固化剂后快速固化 PF 胶的凝胶时间比普通 PF 胶缩短 2~4 min。

收稿日期: 1998-02-09

本文作者分别是: 中国林科院林产化学工业研究所研究员, 助理研究员, 助理研究员, 助理研究员, 研究实习生, 南京 210042

表 1 快速固化 PF 胶和普通 PF 胶的理化指标

Tab. 1 Properties of fast-curing PF resin and common PF resin

理化指标	“九五”攻关 规定指标	PF ₁	PF ₂	PF ₃	PF ₄
固体含量(%)	40~50	49.6	47.3	47.2	49.5
粘度(25℃, mPa·s)	100~400	180	180	150	200
游离酚(%)	≤0.1	0.08	0.06	0.05	0.07
游离醛(%)	≤0.1	0.1	0.08	0.06	0.1

注: 1. PF₁ 为实验室制得的快速固化 PF 胶, PF₂ 和 PF₃ 为 100 L 反应釜制得的快速固化 PF 胶, PF₄ 为实验室制得的仅以 NaOH 为催化剂的普通 PF 胶; 2. 粘度、固体含量、游离酚、游离醛分别按 GB/T 14074. 3, 5, 13, 16—93 规定方法测试。

表 2 100℃凝胶时间比较

Tab. 2 Comparison of gel time at 100℃

固化剂添加量			PF ₁	PF ₂	PF ₃	PF ₄
PF 胶	固化剂	多聚甲醛				
100	0	0	26'08"	27'00"	7'33"	27'55"
90	10	2	5'20"	5'26"	5'46"	8'04"
90	10	0	8'14"			12'46"
95	5	1	11'58"	11'54"	12'00"	14'18"

注: PF₁、PF₂、PF₃、PF₄ 同表 1 注。

2 马尾松胶合板的试制

马尾松胶合板的试制工作, 是在实验室进行的, 试验因子与试验结果如下:

2.1 不同热压温度的胶合试验结果

在 PF 胶中加入 10% 固化剂, 用 1.8 mm 厚马尾松单板, 在不同温度下胶压三合板, 结果见表 3。

表 3 不同热压温度下的胶合试验结果

Tab. 3 Testing results of different PF resins at different hot pressing temperatures

热压温度 (℃)	PF ₁		PF ₄		PF ₁ +固化剂		PF ₄ +固化剂	
	胶合强度	木破率	胶合强度	木破率	胶合强度	木破率	胶合强度	木破率
	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
130~140	1.79	90	2.05	53	1.71	94	1.94	84
120~130	1.70	49	0.67	0.3	2.01	98	1.57	86
110~120	0.95	6	0	0	1.83	76	1.51	81
100~110	0	0	0	0	1.89	54	1.31	65

注: 1. 热压时间均为 1 min/mm; 2. 胶合强度均按 GB 9846. 12—88 I 类胶合板要求测试(即试件在 100℃沸水中煮 4 h, 63±3℃烘 20 h, 再在 100℃沸水中煮 4 h 后检测强度), 下表同。

一般 PF 胶 140℃左右固化, 当热压温度降到 120℃~130℃时, 用 NaOH 作催化剂制备的 PF₄ 胶, 达不到 I 类胶合板的强度要求, 而用复合催化剂制得的 PF₁ 胶仍有高强度(1.70 MPa)和较高的木破率(49%)。但热压温度降到 110℃~120℃时(相当于 UF 胶的热压温度), 两种 PF 胶均达不到 I 类胶合板的强度要求。加 10% 固化剂后的右两列数据表

明, 无论 PF₁ 或 PF₄, 在 100℃~110℃热压后仍能达到 I 类胶合板的胶合强度指标。说明添加固化剂对降低 PF 胶固化温度, 提高固化速度有明显效果。

2.2 添加不同量固化剂的 PF 胶胶合试验结果

添加 5% 或 10% 固化剂的 PF 胶, 固定热压时间 1 min/mm, 选用不同热压温度, 压制马尾松胶合板, 结果见表 4。

表 4 添加不同量固化剂的 PF 胶胶合试验结果

Tab. 4 Testing results of different PF resins with different amount of curing agent

胶 料	配 比	95℃		115℃		135℃	
		胶合强度 (MPa)	木破率 (%)	胶合强度 (MPa)	木破率 (%)	胶合强度 (MPa)	木破率 (%)
PF ₄ :固化剂	90:10	1.15	8	1.61	78	1.49	78
PF ₄ :固化剂	95:5	1.33	20	1.62	45		
PF ₁ :固化剂	90:10	1.18	2	1.58	45	1.52	90
PF ₁ :固化剂	95:5			1.40	54		

由表 4 可见, PF 胶添加 5% 固化剂, 即有较好的快速固化效果, 可以达到与 UF 胶相当的固化速度。

2.3 不同热压时间的胶合试验结果

三种 PF 胶各加 10% 固化剂, 固定热压温度为 120℃~130℃, 一次热压二张马尾松三合板(单板厚 1.8 mm)总厚度 10.8 mm, 结果见表 5。

由表 5 可见三种 PF 胶加入 10% 固化剂, 热压 7 min, 胶合强度和木破率均好。PF₅ 热压 5~6 min, 木破率还达 46%, 可见快速固化效果显著。表 5 结果还说明, 添加适量固化剂无论对用复合催化剂制得的快速固化 PF 胶, 还是用 NaOH 催化剂制得的普通 PF 胶, 都有明显的促进固化作用。

表 5 不同热压时间的胶合试验结果

Tab. 5 Testing results of different PF resins at different hot pressing time

热压时间 (min)	PF ₁		PF ₄		PF ₅	
	胶合强度 (MPa)	木破率 (%)	胶合强度 (MPa)	木破率 (%)	胶合强度 (MPa)	木破率 (%)
11	1.94	84	1.71	94	1.72	97
10	1.81	98	1.88	96	1.82	93
9	1.53	86	1.77	86	1.60	90
8	1.50	38	1.60	60	1.70	92
7	1.48	64	1.32	53	1.68	50
6	1.16	2	1.28	1.36	1.89	46
5					1.38	46
4					1.24	60
3					0.99	0

注: PF₁ 和 PF₅ 为复合催化剂制得的快速固化 PF 胶, PF₄ 为 NaOH 催化剂制得的普通 PF 胶。

3 竹木复合车厢板的试制

应南京林业大学竹材工程研究中心要求,按中试规模用100 L反应釜制备两批快速固化 PF 树脂胶共200 kg(即 PF₂、PF₃),用50 L反应釜制备25 kg 固化剂。这两批快速固化 PF 胶的理化指标和凝胶时间均符合“九五”攻关合同规定的指标。

用中试制得的快速固化 PF 胶,在广德宁广竹胶板厂进行生产性制板试验,试制5 m³ 竹木复合车厢板(厚50 mm),热压温度115℃~125℃,热压时间40 min(相当于原 PF 胶的80%),胶合质量良好。

4 结论

4.1 用复合催化剂和改进的聚合工艺制得的快速固化 PF 胶,游离酚和游离醛均低,固化速度比用 NaOH 为催化剂的普通 PF 胶快,可在120℃~130℃、热压时间1 min/mm 制得合格的室外级胶合板。

4.2 添加5%~10%固化剂对快速固化 PF 胶和普

通 PF 胶都有显著的促进固化作用,可在100℃~120℃、热压时间1 min/mm 或在120℃~130℃、热压时间0.6~0.7 min/mm 制得合格的室外级胶合板。

5 参考文献

- 1 王凯,林凤鸣.面向21世纪,建立有中国特色的可持续发展的人造板工业体系.中国林学会木材工业分会论文集(10),1995,1~8
- 2 Fraser D A. Preparation of High-ortho 'Novolak Resin I. Metal Ion Catalysis and Orientation Effect. J. Appl. Chem., 1957, (7): 626
- 3 Pizzi A. Phenolic and Tannin-based Adhesive Resins by Reactions of Coordinated Metal Ligands. I Phenolic Chelates. J. Appl. Polym. Sci., 1979, (24): 1247~1257
- 4 Pizzi A. Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives under Very Alkaline Conditions. Holzforschung, 1994, (48): 35~40
- 5 Yazaki Y. Fast-Curing Phenol-Formaldehyde (PF) Resins. Holzforschung 1994, (48): 41~48
- 6 赵临五,火欣等.酚醛树脂快速固化的两种方法.中国林学会木材工业分会论文集(12),1996,34~36

(上接第11页)

5 参考文献

- 1 Abysius J J de Breet. C-13 NMR Analysis of Formaldehyde Resins Die Angewandte Macromolekulare Chemie 1997, 62, 7~13
- 2 John R Ebdon. Characterisation of Separated Melamine Formaldehyde Adducts (Methylolmelamines) and Adduct Mixtures by h. p. l. c. and by n. m. r. and u. v. Spectroscopy. British Polymer Journal, 1987, 19, 197~203
- 3 John R Ebdon. Characterisation of Some Melamine Formaldehyde Condensates and Some Cured Resins by ¹H, ¹³C and ¹⁵N n. m. r. Spectroscopy. British Polymer Journal, 1988, 19, 327~334
- 4 Bunichiro Tomita and Chun-Yun Hse. Analyses of Cocondensation of Melamine and Urea through Formaldehyde with Carbon 13 Nuclear

Magnetic Resonance Spectroscopy. Mokuzai Gakkaishi. 1995, 41(5): 490~497

- 5 Panangama L A and A Pizzi. A C-13 NMR Analysis Method for MUF and MF Resin Strength and Formaldehyde Emission. Journal of Applied Science, 1996, 59, 2055~2068
- 6 Marchal J P. Dynamics of 2-Pyrrolidone, ϵ -Valerolactam and ϵ -Caprolactam: Nuclear Magnetic Relaxation of Carbon-13 and Nitrogen-15. Organic Magnetic Resonance, 1982, 19(1): 1~5
- 7 Dallas L Rabenstein and Thomas L Sayer. Carbon-13 Chemical Shift Parameters for Amines, Carboxylic Acids, and Amino Acids. Journal of Magnetic Resonance, 1976, 24, 27~39
- 8 Henry L Surprenant. Carbon-13 NMR Studies of Amino Acids: Chemical Shifts, Protonation Shifts, Microscopic Protonation Behavior. Journal of Magnetic Resonance, 1980, 40, 231~243

(上接第17页)

的制浆工艺条件下,可以制得符合复合材料所需纤维形态要求的木纤维。

5.2 原材料组分中添加合成纤维导致复合材料板材静曲强度明显下降,吸水率、吸水厚度膨胀率上升,但模压性显著改善。

5.3 为了克服上述缺陷,必须对聚丙烯纤维进行预处理,预处理有助于提高复合材料模压板材的力学性能和防水性能。预处理对板材的形状稳定性、滞燃性和模压性无显著影响。

5.4 三种胶粘剂中用 PF648 和 PF-V 制做的复合材

料板材均能达到 TL-VW 494 标准,但后者起模性能稍差;PF-L 制作的板材,各项技术指标虽然能达到一汽大众 TL-VW 494 标准,但二次高频热压胶合时出现电击穿。故选用 PF648 为宜。

5.5 木纤维/合成纤维混合的均匀性直接影响复合材料卷材的模压性及模压制品质量。

5.6 复合材料的热压工艺有异于普通人造板,热压工艺条件的控制至关重要。

6 参考文献

- 1 吴健身.聚丙烯纤维对木/塑纤维复合材料性能影响的初步研究.木材工业,1997,11(6):5