

酸性木竹材对酚醛树脂固化反应的影响

王思群

(南京林业大学 江苏南京 210037)

木材、竹材是天然生物体, 包含许多化学成分和微观结构, 因此, 它们的胶合作用受众多因素的影响。为了了解各个因子对最终胶合的影响程度, 需要做系统的试验研究。本文测定了意杨和毛竹材的酸性, 然后借助差热扫描量热仪、紫外分光光度计等仪器, 研究了它们对酚醛树脂热反应特性和固化率的变化, 并探讨提高其固化率的适宜方法。

1 材料和方法

1.1 材料

意大利杨 (I-63) 取自本校木工厂, 旋取心、边材单板各两片, 毛竹 (*Phyllostachys pubescens*) 劈成薄片。所有的竹片、单板经自然干燥后, 用植物原料粉碎机制成通过50目、100目筛的两种粉末, 分别装入塑料袋中备用。

将毛竹劈成厚2.5mm、宽35~40mm的竹片, 意杨制成同样厚度的单板。分别将硝酸、氢氧化钠制成浓度0.2mol/l的水溶液, 将每份为100g的竹片分别施加0.302mmol硝酸和0.960mmol氢氧化钠, 100g单板施加0.450mmol氢氧化钠处理, 自然干燥后, 制成通过50目筛的酸、碱处理竹粉和碱处理木粉。

采用我校人造板教研室研制的酚醛树脂, 其主要参数为: pH值11, 固体含量48%, 游离酚含量0.22%, 粘度460mPa·s/25℃, 可被溴化物16.46%, 凝胶时间11.2min。

1.2 试验方法

1.2.1 木竹材酸性测定 按GB6043—85木材pH值测定方法测定木、竹材的总酸量和可溶酸量, 总酸量和可溶酸量的差值为结合酸量。

1.2.2 热反应特性测定 按酚醛树脂重量10%的比例, 加入通过100目的竹粉、木粉或木竹粉混合物(均按绝干计), 经冷冻干燥后, 采用日本TAS—100型热分析仪进行TG—DSC热分析, 经过摸索

确定升温速度为10℃/min比较合适。

1.2.3 固化率测定 酚醛树脂固化率测定原理: 苯环被带有非键结合或 π 电子的基团取代将引起紫外光谱显著向长波方向移动, 并且大大增加了紫外范围内的吸收。酚醛树脂在296 μ m波长下的吸收谱线群应该比278 μ m波长下吸收的谱线群具有较高的分子量^[2], 因此, 这两个波长下吸收的相对变化可用来判断加热过程中树脂的缩聚程度。

1.2.3.1 确定固化率与紫外吸收强度的关系

采用紫外分光光度计测定酚醛树脂固化率, 首先建立固化率与紫外吸收强度的标准相关直线。

取4份2.5g的酚醛树脂, 其中三份在温度120℃下分别加热10、40、180min, 另一份不加热。固化后的样品用玻璃研磨器磨成50目的粉末, 取0.5g试样在200ml蒸馏水中浸泡2hr, 每隔15min搅拌5min, 用4号玻璃砂锅过滤。残渣干燥后, 计算固化率。另取滤液5ml, 在DU—7型紫外分光光度仪上测定吸收曲线, 以蒸馏水作参比液。

通过50目的竹粉以1:40比例在0.025mol/l浓度的醋酸钠溶液中浸泡24hr, 用滤纸过滤, 再反复用蒸馏水清洗过滤, 气干2天后, 在40℃条件下干燥至含水率8%。竹粉与酚醛树脂以3:7(绝干重)的比率混合, 然后各取混合树脂3g, 在温度120℃下, 分别加热10、20、40、80、130和180min, 采用前面的方法, 制备竹-胶混合物水浸提液, 进行紫外吸收测定。此外对醋酸钠溶液浸提前后的竹粉也制成水浸提液, 测定紫外吸收, 以了解竹材抽提物对紫外吸收的影响。

1.2.3.2 木竹材存在下酚醛树脂固化率的测定

按前述方法, 在酚醛树脂中分别混入竹粉、碱处理竹粉、酸处理竹粉、木粉或碱处理木粉后, 进行样品准备和紫外光吸收测定。

2 结果和讨论

2.1 原料酸性

意杨 (I-63) 与毛竹及其混合物的酸性测定

收稿日期 1992-04-13
*本研究承华毓坤教授指导, 在此致谢!

结果如表 1 所示。毛竹的pH值略低于意杨。

表1 意杨（I—63）与毛竹及其混合物的酸性

试 样		pH值	酸含量 (mmol/100g)		
			可溶酸	结合酸	总 酸
竹木混合比	100 : 0	5.87	2.450	0.489	2.939
	95 : 35	6.07	1.834	0.636	2.470
	35 : 65	6.16	1.162	0.650	1.812
	0 : 100	6.24	0.347	0.930	1.266
碱处理竹粉		5.97	1.451	0.903	2.357
酸处理竹粉		5.61	2.929	0.685	3.614
碱处理木粉		6.56	0.163	0.303	0.466

用硝酸处理竹材，可使可溶酸、结合酸及总酸含量增大。结合酸含量增大，原因在于竹材经硝酸处理可产生羧基。

用氢氧化钠处理毛竹，其可溶酸含量、总酸含量降低，但结合酸含量却从0.489上升到0.900mmol/100g以上。原因是强碱可以将纤维素、半纤维素的单糖、多糖的端部基团转化成各种羧酸。碱处理木材同样可降低其酸性。

2.2 树脂固化特征

测定的DSC、TG谱图如图 1 所示。从谱图来看，DSC谱图上有一个放热峰和吸热峰，伴随着吸热反应，试样有失重现象，说明竹木存在下酚醛树脂的固化反应是一个放热反应，与纯酚醛树脂的固化相同^[3]。从TG谱图可以看出，伴随着吸热反应，试样均有失重。说明在高于固化温度下树脂会发生裂解，吸收热量而释放出小分子的物质，形成DSC谱图上吸热峰和TG谱图上的失重。

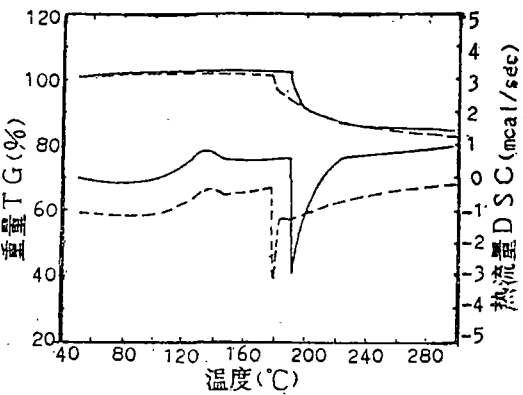
根据陈镜泓等^[4]用差减微分法导出的方程求出固化反应的活化能（表 2）。纯酚醛树脂的活化能为30.67kJ/mol，加入毛竹粉之后，活化能增大，说明毛竹中的酸对碱固化酚醛树脂的固化起阻碍作用。当加入竹木粉时，随木粉比例增大，活化能明显降低，均低于纯酚醛树脂的活化能。

加入毛竹粉之后，酚醛树脂的固化起始温度提高，但固化终止温度基本不变。加入竹木粉之后，树脂的反应热均低于纯树脂的反应热，这是由于竹木粉并不起反应，减少了固化放热的树脂总量。

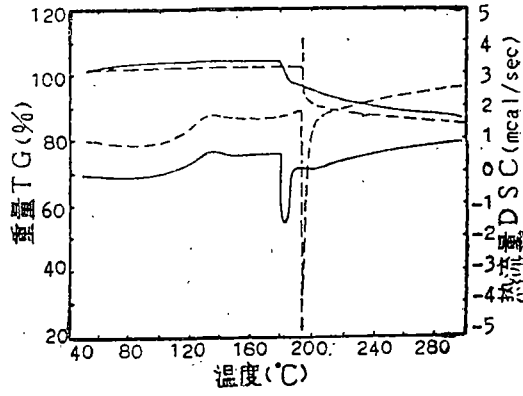
图 1 中TG谱图显示的失重，是由于水、低分子挥发物的逸出造成的。因为在200℃范围内酚醛树脂不会发生降解反应。

2.3 吸收比与固化率的关系

根据测定的紫外光谱图（图 2），吸收曲线的



(1)——纯酚醛树脂，--添加竹木混合比为65：35的酚胶。



(2)——添加竹粉的酚胶，--添加木粉的酚胶

图1 酚醛树脂的DSC、TG谱图

(添加物的重量为绝干树脂的10%)

表2 酚醛树脂的热效应参数

添加物	放 热 峰			吸热峰 峰 顶 温 度 (℃)	反应热 (J/g)	活化能 (KJ/ mol)
	起始 温度 (℃)	峰顶 温度 (℃)	峰终 温度 (℃)			
纯树脂	110.8	135.6	150.0	191.2	67.47	30.67
竹木混合比	100 : 0	116.3	137.8	148.5	179.8	43.0
	65 : 35	111.5	135.9	149.8	182.6	52.47
	35 : 65	110.4	136.5	150.7	186.8	65.01
	0 : 100	109.1	135.0	148.9	193.6	64.10

注：添加竹木粉量为绝干树脂重的10%。

峰值波长为283μm和303μm。本研究选择283μm和303μm为测定相对吸收密度的波长，结果见表 3。

表 3 的结果表明，竹粉（特别是经醋酸钠水溶液浸提过的竹粉）水浸提液的紫外光吸收系数很小，当与树脂胶混合并经加热固化后，竹粉被胶包围，在水溶液中溶出的抽提物将更少，完全可以忽

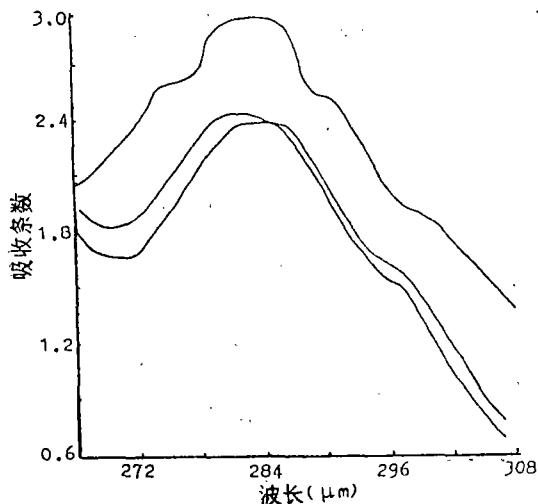


图2 酚醛树脂的紫外光谱图

表3 酚醛树脂固化率与紫外光相对吸收密度

样 品	加热时间 (min)	吸收系数		吸收比R (A_{283}/A_{303})	固化率 (%)
		A_{283}	A_{303}		
纯酚醛树脂	10	3.9118	2.9602	1.3215	0
	40	0.5462	0.4692	1.1641	68.0
	180	0.2692	0.2477	1.0868	98.0
经浸提竹粉	0	0.0600	0.0492	1.2200	—
酚醛树脂与 竹粉的混合物 (混合比7:3)	10	2.4398	1.4774	1.6514	30.0
	20	2.8785	1.8031	1.5960	38.0
	40	2.4144	1.5077	1.6014	56.0
	80	0.5447	0.3161	1.4384	82.0
	130	0.3337	0.2212	1.5085	88.0
未浸提竹粉	0	0.1142	0.0760	1.5026	—

略竹木粉抽提物对紫外吸收的影响。在相同的固化率下，纯酚醛树脂的吸收比明显小于酚醛树脂与竹粉混合物的吸收比，因此，在建立固化率与紫外吸收强度的关系时，就没有采用纯酚醛树脂的数据。由计算得知，吸收比R与固化率(DC)之间存在线性关系，其方程如下：

$$DC = 499.773 - 282.856R$$

其相关系数 $r = -0.911$ ，说明吸收比与固化率之间高度相关。

3.4 意杨(I-63)、毛竹材对酚醛胶固化率的影响

在酚醛树脂中分别混入竹粉、碱处理竹粉、酸处理竹粉、木粉或碱处理木粉后，吸收系数和固化率列于表4和图3中。

由图可知，竹粉经强碱处理后，可明显增大酚

表4 在意杨和毛竹材存在下酚醛树脂的固化率

样品	加热时间 (min)	吸收系数		吸收比(R) (A_{283}/A_{303})	固化率 (%)
		A_{283}	A_{303}		
竹粉与酚醛树脂	20	1.7033	0.9660	1.7633	6.71
	40	1.1780	0.7430	1.5850	51.4
	60	0.8120	0.5548	1.4636	86.7
	80	0.7712	0.5414	1.4250	96.8
	180	0.3583	0.2527	1.4180	98.6
强碱处理竹粉与酚醛树脂	20	2.9320	1.7297	1.6951	20.3
	40	0.9624	0.6688	1.4390	92.8
	60	0.9431	0.6592	1.4307	95.1
	80	1.1004	0.7758	1.4184	98.6
	180	0.8195	0.5762	1.4222	97.5
强酸处理竹粉与酚醛树脂	40	1.1891	0.7004	1.6977	19.6
	80	0.5622	0.3564	1.5774	53.7
木粉与酚醛树脂	40	1.0975	0.6471	1.6960	20.1
	80	0.6944	0.4411	1.5742	54.6
强碱处理木粉与酚醛树脂	40	0.5360	0.3730	1.4370	93.4
	80	0.5055	0.3567	1.4172	98.9
	180	0.4307	0.3012	1.4300	95.3

注：竹木与树脂之比为3:7。

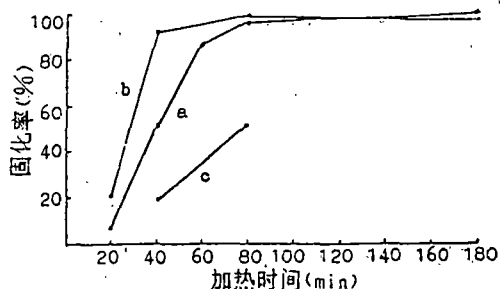


图3 加热时间与固化率的关系

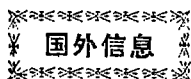
a—竹粉与酚醛树脂；b—强碱处理竹粉与酚醛树脂；
c—强酸处理竹粉与酚醛树脂。(竹木：树脂为3:7)

醛树脂的固化率，但在固化率低于90%的情况下，加热固化时间超过60min，添加强碱处理竹粉或未处理竹粉的树脂固化率趋于一致。酸处理竹粉明显阻碍了酚醛树脂的固化率。

3 结论

3.1 毛竹的酸性高于意杨材，用酸、碱处理竹材或木材可以改变材料的酸含量及pH值，既改变了材料的可溶酸含量，也使结合酸含量发生了变化。

3.2 在木竹粉存在下酚醛树脂的固化反应仍是一
(下转第46页)



柔性加压技术

陈允适译

以膜片压机为代表的柔性加压技术在过去几年得到了飞速的进步,已开发出多种型式的膜片压机。木材和人造板的表面二次加工几乎一直只是贴面,三维加工主要是喷漆。由于MDF板在切割时一部分纤维被拉断和剪断,而使断面不光滑,同时由于刀具的热作用,使工件棱角粗糙,喷漆时,这种缺点表现明显。此外,用油漆方法在三维成型工件上很难实现装饰效果。因此人们希望能找到这样一种办法:一方面工序少而产品质量高,一方面在使用各种饰面材料时直接在工件上压出花纹。为此,起初使用了罩式加压、真空袋、塑料膜的热成型工艺以及热成型机等,最终发展到今天的膜片压机。目前德国已研制出不同加热方式的各种膜片压机,并对加压工艺做了大量研究工作。本文着重介绍下述几种类型的膜片压机,供进一步开发研究参考。

1 水床压机

水床压机属于最早的柔性加压系统,水作为传

递压力和热的介质。由于加热时要求有规律地放掉一些蒸汽,以减少蒸汽压力,因而它的升温受到一定限制。在胶合面上一般只能达到65~70℃,这对胶的反应和交联是不够的,聚氨脂胶反应温度最低为75℃,正常90℃。曾设想用油作热的载体,可减少蒸汽压力,但安全性较差。后来曾通过真空抽掉装饰贴面与加工件之间的空气,但当型面纹路较深时,空气难以抽净。另一种改进是在压板和贴面薄膜上开孔,使空气自由逸出,缺点是贴面材料和膜片间产生强烈粘附力而影响贴面质量。

相对低的水床温度会对热塑性贴面薄膜的热成型性能产生影响。目前常用的PVC薄膜的成型温度在95~120℃之间。

水床压机对于一些机械化能力有限的国家还是首选机型。水床压机对工件的断面形状也有所选择,以降低变形应力。图1显示水床压机各主要的作用部分和工作原理。与普通膜片压机相反,水床压机属于下活塞式。加压台1和可移动的槽壁2组成

表7 合板含水率对胶合强度的影响

合板含水率 (%)	胶 合 强 度 (MPa)		
	松木芯板	柳安芯板	杂木芯板
3.4	1.54	1.34	1.50
4.6	1.48	1.28	1.49
4.7	1.50	1.39	1.52
4.9	1.66	1.45	1.60
5.5	1.72	1.42	1.69
6.3	1.81	1.61	1.77
6.5	1.86	1.69	1.82
7.3	1.89	1.75	1.85
7.6	1.93	1.79	1.90
8.0	1.99	1.87	1.94

一家年产1万m³胶合板的工厂,每年可多获利67.8~101.7万元。经济效益显著。

4.3 由于企业没有享受进出口权及其优惠政策,引进国外材料流通环节太多,存在困难,所以,形成不了生产能力。为此,笔者建议有关部门多作宣传和推广普及工作。

(上接第44页)

个放热反应,与纯酚醛树脂的固化相同。

3.3 纯酚醛树脂的活化能为30.67kJ/mol,加入10% (绝干树脂重)的竹粉后,活化能增大。而加入酸性较低的木粉后,活化能明显降低,甚至低于纯酚醛树脂的活化能。

3.4 碱处理木竹材可明显加快木竹材存在下酚醛树脂的固化,提高固化率;而酸处理起阻碍的效果。

4 参考文献

- 1 王思群. 木材酸性测定及应用. 林业科技开发. 1989(3): 8~10
- 2 Chow S Z... Method for determining degree of cure of phenolic resin. Forest Prod. J., 1969; 19(4): 21~29
- 3 Chow S Z... Thermal analysis of liquid phenolformaldehyde resin curing. Holzforschung, 1972(6): 229~232
- 4 陈镜泓等. 热分析的反应动力学. 化学通报, 1980(1): 7~14