

新型 XINXING
MUCAI JIAONIANJI
木材胶黏剂

储富祥 王春鹏 等编著



化学工业出版社

新型 木材胶黏剂

储富祥 王春鹏 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书结合国内外木材胶黏剂的发展现状和趋势,全面系统地介绍了近年来木材胶黏剂的最新科研成果和应用技术,提出了许多新观点、新方法。详细介绍了改性脲醛树脂胶黏剂、高性能酚醛树脂胶黏剂、木质素基木材胶黏剂、改性大豆蛋白胶黏剂、苜蓿基/氰乙基化木材胶黏剂、单宁基木材胶黏剂、生物质液化产物制备木材胶黏剂、木材用乳液胶黏剂等新型木材胶黏剂的制备原理、工艺配方、制备过程及在人造板中的应用技术等内容。

本书适合从事木材胶黏剂开发和生产、人造板生产企业的工程技术人员,业内人士以及相关领域的高等院校师生及科研人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型木材胶黏剂/储富祥等编著. —北京: 化学工业出版社, 2017. 2

ISBN 978-7-122-28851-6

I. ①新… II. ①储… III. ①木材接合-胶黏剂
IV. ①TQ433

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 006336 号

责任编辑: 张 艳 刘 军
责任校对: 边 涛

文字编辑: 陈 雨
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 三河市航远印刷有限公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 24 $\frac{1}{4}$ 字数 486 千字 2017 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究



前言

我国人口众多，森林资源短缺，以人造板为主的木材高效利用技术成为我国木材工业的主要发展方向。2014年，我国人造板总产量为27371.79万立方米，木竹地板产量为7.60亿平方米，我国已成为世界人造板生产的第一大国。作为人造板辅料的木材胶黏剂，往往决定着人造板的质量和等级，已成为衡量一个国家或地区人造板产业发展的重要标尺。

近年来，我国人造板、室内装饰及家具工业的快速发展，使木材胶黏剂用量大幅提高，带动了我国木材胶黏剂行业迅猛发展。2014年我国消耗木材胶黏剂1644.74万吨（固体含量100%），已成为木材胶黏剂生产大国。当前我国木材胶黏剂仍然以“三醛类”（脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂）胶黏剂为主。传统的“三醛类”胶黏剂存在着产品结构和性能单一、甲醛释放量高、产品档次低等突出问题，这已成为制约我国人造板产业升级的技术瓶颈。随着人们对居住环境要求的提高和新型结构板材的发展，超低甲醛释放、非甲醛系列、生物质基等高性能、环保低碳的新型木材胶黏剂，已成为当前木材胶黏剂产业的重要发展方向。

本书结合国内外木材胶黏剂的发展现状和趋势，全面系统地介绍了近年来木材胶黏剂的最新科研成果和应用技术，提出了许多新观点、新方法、重要结论和关键应用技术，具有很好的前瞻性和开拓性。具体内容包括改性脲醛树脂胶黏剂、高性能酚醛树脂胶黏剂、木质素基木材胶黏剂、改性大豆蛋白胶黏剂、苜蓿基/氰乙基化木材胶黏剂、单宁基木材胶黏剂、生物质液化产物制备木材胶黏剂、木材用乳液胶黏剂等新型木材胶黏剂。本书主要围绕各种新型木材胶黏剂的制备原理、工艺配方、制备过程及在人造板中的应用技术等方面逐一分析，力图为我国人造板用木材胶黏剂未来一个时期内的发展提供科学依据，为提升我国人造板产业升级、推动我国木材资源的高效利用提供建议和参考。

本书的研究内容主要来源于以下科研项目研究成果：国家重点研发计划“无甲醛绿色木材胶黏剂制造关键技术研究”（2016YFD0600705）、国家林业公益性行业科研专项经费项目“木质纤维化学材料及功能化技术”（201104004）、“基于纤维素乙醇副产物的木材胶黏剂制备技术”（201304606）、农业科技成果转化资金项目“低成本三元共聚环保型木材胶制备技术开发”（2012GB24320579）等项目。第1章由储富祥编写，第2章由金立维、储富祥编写，第3章由马玉峰、南静娅、王春鹏编写，第4章由张伟、储富祥编写，第5章由许玉芝、王春鹏、储富祥编写，第6章由曲保雪、储富祥编写，第7章由赵临五、刘娟编写，第8章由李改云编写，第9章由程增会、储富祥编写，第10章由陈玉竹、储富祥编写。全书最后由储富祥、王春鹏统稿。研究生穆有炳、蒋玉凤、施娟娟、李玲、林永超、王利军、胡岚方等参加了部分研究工作并做出了积极贡献。在此一并表示衷心的感谢。

本书适合从事胶黏剂开发和生产的工程技术人员、人造板生产企业的工程技术人员、业界人士以及相关领域的高等院校师生及科研人员参考使用。希望本书能对读者在木材胶黏剂方面的学习、教学与科研有所帮助。

书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正！

编著者
2017年2月



目录

第1章 总论 /1

| | |
|---------------------------------|----|
| 1.1 概述 | 1 |
| 1.1.1 我国木材资源状况 | 2 |
| 1.1.2 我国人造板工业现状及发展趋势 | 2 |
| 1.1.3 我国木材胶黏剂现状 | 3 |
| 1.1.4 人造板甲醛释放限量标准 | 4 |
| 1.1.5 我国人造板用胶黏剂的研究动态及发展方向 | 5 |
| 1.2 脲醛及改性树脂胶黏剂 | 5 |
| 1.2.1 脲醛树脂胶黏剂制备的主要原理 | 5 |
| 1.2.2 脲醛树脂胶黏剂的反应特性 | 7 |
| 1.2.3 改性脲醛树脂胶黏剂 | 9 |
| 1.2.4 改性脲醛树脂胶黏剂的应用 | 14 |
| 1.2.5 脲醛树脂结构、热行为及有效性研究方法 | 16 |
| 1.3 酚醛树脂胶黏剂 | 21 |
| 1.3.1 热固性酚醛树脂胶黏剂的反应机理 | 22 |
| 1.3.2 影响热固性酚醛树脂胶黏剂反应的因素 | 23 |
| 1.3.3 酚醛树脂胶黏剂特性 | 24 |
| 1.3.4 酚醛树脂胶黏剂的改性方法 | 24 |
| 1.4 生物质基木材胶黏剂 | 29 |
| 1.4.1 木质素基木材胶黏剂 | 29 |

| | | |
|------------|----------------|-----------|
| 1.4.2 | 大豆蛋白改性胶黏剂 | 33 |
| 1.4.3 | 单宁基木材胶黏剂 | 37 |
| 1.4.4 | 生物质液化产物制备木材胶黏剂 | 40 |
| 1.4.5 | 醚化木材 | 48 |
| 1.5 | 乳液胶黏剂 | 53 |
| 1.5.1 | 聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂 | 53 |
| 1.5.2 | 水性聚合物-异氰酸酯胶黏剂 | 58 |
| 1.5.3 | 丙烯酸酯乳液胶黏剂 | 61 |
| 1.5.4 | VAE乳液胶黏剂 | 62 |
| | 参考文献 | 63 |

第2章 改性脲醛树脂胶黏剂 / 78

| | | |
|------------|-----------------------------|-----------|
| 2.1 | 控制人造板甲醛释放量的研究 | 79 |
| 2.1.1 | 人造板甲醛释放的机理 | 79 |
| 2.1.2 | 降低树脂的甲醛/尿素摩尔比 | 80 |
| 2.1.3 | 合成工艺条件对树脂性能的影响 | 83 |
| 2.1.4 | 添加甲醛捕捉剂对甲醛释放量的影响 | 85 |
| 2.1.5 | 制板工艺与后处理对甲醛释放量的影响 | 85 |
| 2.2 | 三聚氰胺改进脲醛树脂耐水性的研究 | 87 |
| 2.2.1 | 树脂的化学结构分析 | 88 |
| 2.2.2 | 甲醛/尿素摩尔比对树脂耐水性的影响 | 92 |
| 2.2.3 | 三聚氰胺添加量对树脂性能的影响 | 93 |
| 2.2.4 | 添加助剂对树脂耐水性的影响 | 96 |
| 2.3 | 三聚氰胺改性脲醛树脂固化体系与工艺的研究 | 97 |
| 2.3.1 | 固化行为的研究 | 97 |
| 2.3.2 | 酸性固化剂对树脂固化过程的影响 | 100 |
| 2.3.3 | 热压工艺对固化行为的影响 | 101 |
| | 参考文献 | 103 |

| | |
|---|-----|
| 3.1 高邻位酚醛树脂的制备 | 104 |
| 3.1.1 PF树脂的 ¹³ C NMR谱图分析 | 104 |
| 3.1.2 催化剂的影响 | 106 |
| 3.1.3 工艺的影响 | 109 |
| 3.1.4 反应时间的影响 | 109 |
| 3.1.5 反应温度的影响 | 110 |
| 3.2 快速固化酚醛树脂的应用 | 110 |
| 3.2.1 理化指标 | 111 |
| 3.2.2 凝胶时间 | 111 |
| 3.2.3 实验室压板试验 | 112 |
| 3.2.4 生产规模压板试验 | 115 |
| 3.3 尿素改性酚醛树脂 | 117 |
| 3.3.1 尿素改性酚醛树脂的反应机理 | 117 |
| 3.3.2 E ₀ 级地板基材用 PUF 树脂胶黏剂的制备 | 118 |
| 3.3.3 室外级 PUF 树脂的制备 | 121 |
| 3.3.4 树脂胶黏剂的 ¹³ C NMR分析 | 124 |
| 3.4 间苯二酚改性酚醛树脂胶黏剂 | 134 |
| 3.4.1 间苯二酚改性酚醛树脂的 ¹³ C NMR谱图分析 | 134 |
| 3.4.2 配方和制备工艺对树脂结构组成的影响 | 137 |
| 3.4.3 应用性能 | 140 |
| 参考文献 | 145 |

| | |
|--------------------|-----|
| 4.1 木质素原料解析 | 147 |
| 4.1.1 木质素原料的组成成分分析 | 147 |
| 4.1.2 木质素活性官能团含量分析 | 149 |
| 4.1.3 木质素分子结构表征 | 150 |

| | | |
|------------|------------------------|-----|
| 4.2 | 木质素羟甲基化及共缩聚反应特性 | 154 |
| 4.2.1 | 木质素羟甲基化反应活性 | 154 |
| 4.2.2 | 木质素羟甲基化反应位点 | 156 |
| 4.2.3 | 木质素模型化合物的共缩聚反应 | 158 |
| 4.3 | 木质素-酚醛树脂胶黏剂 | 164 |
| 4.3.1 | 碱木质素酚醛树脂胶黏剂 | 164 |
| 4.3.2 | 木质素磺酸盐酚醛树脂胶黏剂 | 175 |
| 4.3.3 | 生物炼制木质素-苯酚-甲醛树脂胶黏剂 | 179 |
| 4.4 | 木质素-脲醛树脂胶黏剂 | 188 |
| 4.4.1 | 木质素-脲醛树脂复合胶黏剂 | 189 |
| 4.4.2 | 木质素-尿素-甲醛树脂胶黏剂 | 191 |
| | 参考文献 | 196 |

第5章 改性大豆蛋白胶黏剂 / 199

| | | |
|------------|----------------|-----|
| 5.1 | 制备与理化性质 | 199 |
| 5.1.1 | 理化性质 | 199 |
| 5.1.2 | 粒径分析 | 200 |
| 5.1.3 | 红外谱图 | 202 |
| 5.2 | 流变行为 | 202 |
| 5.2.1 | 剪切速率的影响 | 203 |
| 5.2.2 | pH值的影响 | 204 |
| 5.2.3 | 温度的影响 | 206 |
| 5.2.4 | 聚乙烯醇添加量的影响 | 206 |
| 5.2.5 | 交联剂的影响 | 207 |
| 5.2.6 | 水性聚酰胺的影响 | 208 |
| 5.3 | 固化性能 | 209 |
| 5.3.1 | 预固化性能 | 209 |
| 5.3.2 | 交联固化性能 | 212 |
| 5.4 | 应用性能 | 214 |

| | | |
|-------|-----------|-----|
| 5.4.1 | 豆粕胶多层胶合板 | 215 |
| 5.4.2 | 豆粕胶中密度纤维板 | 221 |
| | 参考文献 | 225 |

第6章 苜蓿基化、氰乙基化木材胶黏剂 / 227

| | | |
|-------|---------------------|-----|
| 6.1 | 苜蓿基化、氰乙基化木材制备及产物特性 | 227 |
| 6.1.1 | 苜蓿基化木材制备 | 227 |
| 6.1.2 | 氰乙基化木材制备 | 231 |
| 6.1.3 | 苜蓿基化、氰乙基化木材的特性 | 233 |
| 6.2 | 苜蓿基化、氰乙基化木材表征 | 234 |
| 6.2.1 | 官能团的改变及取代度 | 234 |
| 6.2.2 | 结晶度 | 241 |
| 6.2.3 | 热塑性 | 242 |
| 6.3 | 苜蓿基化、氰乙基化木材在人造板中的应用 | 247 |
| 6.3.1 | 胶合板 | 247 |
| 6.3.2 | 纤维板 | 248 |
| 6.3.3 | 刨花板 | 249 |
| | 参考文献 | 251 |

第7章 单宁基木材胶黏剂 / 253

| | | |
|-------|---------------|-----|
| 7.1 | 单宁-酚醛树脂胶 | 253 |
| 7.1.1 | 单宁作酚醛树脂的固化促进剂 | 253 |
| 7.1.2 | 单宁-酚醛树脂胶试验 | 258 |
| 7.2 | 黑荆树单宁胶 | 264 |
| 7.2.1 | 硬质(湿法)纤维板用单宁胶 | 264 |
| 7.2.2 | 室外级胶合板用黑荆单宁胶 | 268 |
| | 参考文献 | 275 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 8.1 生物质苯酚液化及其产物的结构特征 | 277 |
| 8.1.1 反应条件对液化速率和产物结构的影响 | 277 |
| 8.1.2 生物质化学组成对液化速率和产物结构的影响 | 282 |
| 8.1.3 微波辅助生物质快速苯酚液化 | 287 |
| 8.2 热固性液化木基酚醛树脂 | 295 |
| 8.2.1 合成工艺对树脂物化性质的影响 | 295 |
| 8.2.2 甲醛在液化木基树脂合成过程中的行为 | 295 |
| 8.2.3 液化产物残渣率对树脂物化性质的影响 | 296 |
| 8.2.4 甲醛与苯酚的摩尔比对树脂物化性质的影响 | 297 |
| 8.2.5 液化木基酚醛树脂的胶合性能 | 297 |
| 8.2.6 液化木基酚醛树脂压制的胶合板的可挥发有机物释放量 | 298 |
| 参考文献 | 299 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 9.1 聚醋酸乙烯酯乳液 | 301 |
| 9.1.1 PVAc 乳液生产工艺 | 301 |
| 9.1.2 引发体系 | 302 |
| 9.1.3 耐水性改性研究 | 306 |
| 9.1.4 聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂的应用 | 318 |
| 9.2 其他乳液胶黏剂 | 322 |
| 9.2.1 水性聚合物-异氰酸酯胶黏剂 | 322 |
| 9.2.2 丙烯酸酯乳液胶黏剂 | 323 |
| 9.2.3 改性 E 型乳胶 | 327 |
| 参考文献 | 327 |

| | | |
|-------------|------------------------|-----|
| 10.1 | 脲醛树脂预固化机理 | 330 |
| 10.1.1 | 固化速度 | 331 |
| 10.1.2 | 流变学和热力学行为 | 331 |
| 10.1.3 | 固化特性 | 333 |
| 10.1.4 | 分子量分布 | 335 |
| 10.1.5 | 结构变化 | 341 |
| 10.1.6 | 胶合板力学强度测试 | 347 |
| 10.1.7 | 脲醛树脂预固化过程综合评价 | 348 |
| 10.2 | 脲醛树脂预固化行为影响因子研究 | 349 |
| 10.2.1 | 温度 | 349 |
| 10.2.2 | 固体含量 | 355 |
| 10.2.3 | pH 值 | 361 |
| 10.2.4 | 预固化行为三大影响因素的综合评价 | 367 |
| 10.3 | 脲醛树脂潜伏型固化剂及控制机理 | 368 |
| 10.3.1 | 不同固化剂对 UF 树脂固化时间的影响 | 368 |
| 10.3.2 | 添加不同固化剂的 UF 树脂固化特性 | 368 |
| 10.3.3 | 预固化行为控制机理 | 371 |
| | 参考文献 | 373 |

第 1 章

总 论

1.1 概 述

人造板工业是资源高度依赖型产业，也是高效利用木材资源的资源节约型产业。据国家林业局《2015年中国林业发展报告》统计数据显示，2014年，我国人造板总产量为27371.79万立方米，木竹地板产量为7.60亿平方米，已成为世界人造板生产的第一大国。我国人造板工业的迅猛发展，不仅推动了我国林产工业的快速发展，而且对于推动国民经济的可持续发展和实现绿色循环经济都具有重要作用。

作为人造板辅料的木材胶黏剂，往往决定着人造板的质量和等级，已成为衡量一个国家或地区人造板产业发展的重要标尺。近年来，我国人造板、室内装饰及家具工业的快速发展，使木材胶黏剂用量大幅提高，带动了我国木材胶黏剂行业迅猛发展。2014年我国消耗木材胶黏剂1600万吨以上，已成为木材胶黏剂生产大国。

随着人们对居住环境要求的提高和新型结构板材的发展，超低甲醛释放、非甲醛系列、生物质基等高性能、环保低碳的新型木材胶黏剂，已成为当前木材胶黏剂产业的重要发展方向。经过数十年的探索和攻坚，我国在脲醛树脂、酚醛树脂等传统木材胶黏剂的升级改性研究、生物质基木材胶黏剂的制备机理及应用技术研究、木材用乳液胶黏剂等方面已取得长足进展，将有利于推动我国木材胶黏剂及人造板产业转型升级，为高效利用木材资源提供有力的理论和技术支撑。

1.1.1 我国木材资源状况

根据第八次全国森林资源清查结果（2009~2013年）：我国森林面积 2.08 亿公顷（1 公顷=1 万平方米），森林覆盖率 21.63%；活立木总蓄积 164.33 亿立方米，森林蓄积 151.37 亿立方米；天然林面积 1.22 亿公顷，蓄积 122.96 亿立方米；人工林面积 0.69 亿公顷，蓄积 24.83 亿立方米。清查结果表明，我国仍然是一个缺林少绿、生态脆弱的国家，森林覆盖率远低于全球 31% 的平均水平，人均森林面积仅为世界人均水平的 1/4，人均森林蓄积只有世界人均水平的 1/7，现有用材林中可采面积仅占 13%，可采蓄积仅占 23%，可利用资源少，我国木材对外依存度接近 50%，木材供需的结构性矛盾日益突出。人造板木材原料不足突出体现在：一是胶合板用大径材，家具、地板用硬阔叶材，尤其是珍贵阔叶材严重匮乏，长期以来主要依靠进口，家具和地板珍贵用阔叶材主要来自非洲、南美、东南亚等热带材产区，而这些地区的木材产量大幅下降，出口量迅速减少；与此同时，热带材在全球工业材出口市场所占比重亦由 25% 下降到 14%，预期这种趋势今后会继续下去；二是国产纤维用材供应紧张，进口纤维类木材产品占年进口木材的 80% 以上。随着人造板工业的不断发展，木材资源供需矛盾将不断加剧。

1.1.2 我国人造板工业现状及发展趋势

近年来，我国人造板高速发展，产量记录不断刷新。据中国林产工业协会的统计数据显示，我国人造板产量占全球人造板产量的比例越来越高，从 2007 年的 31.40% 一路飙升到 2012 年的 54.81%（图 1-1）。

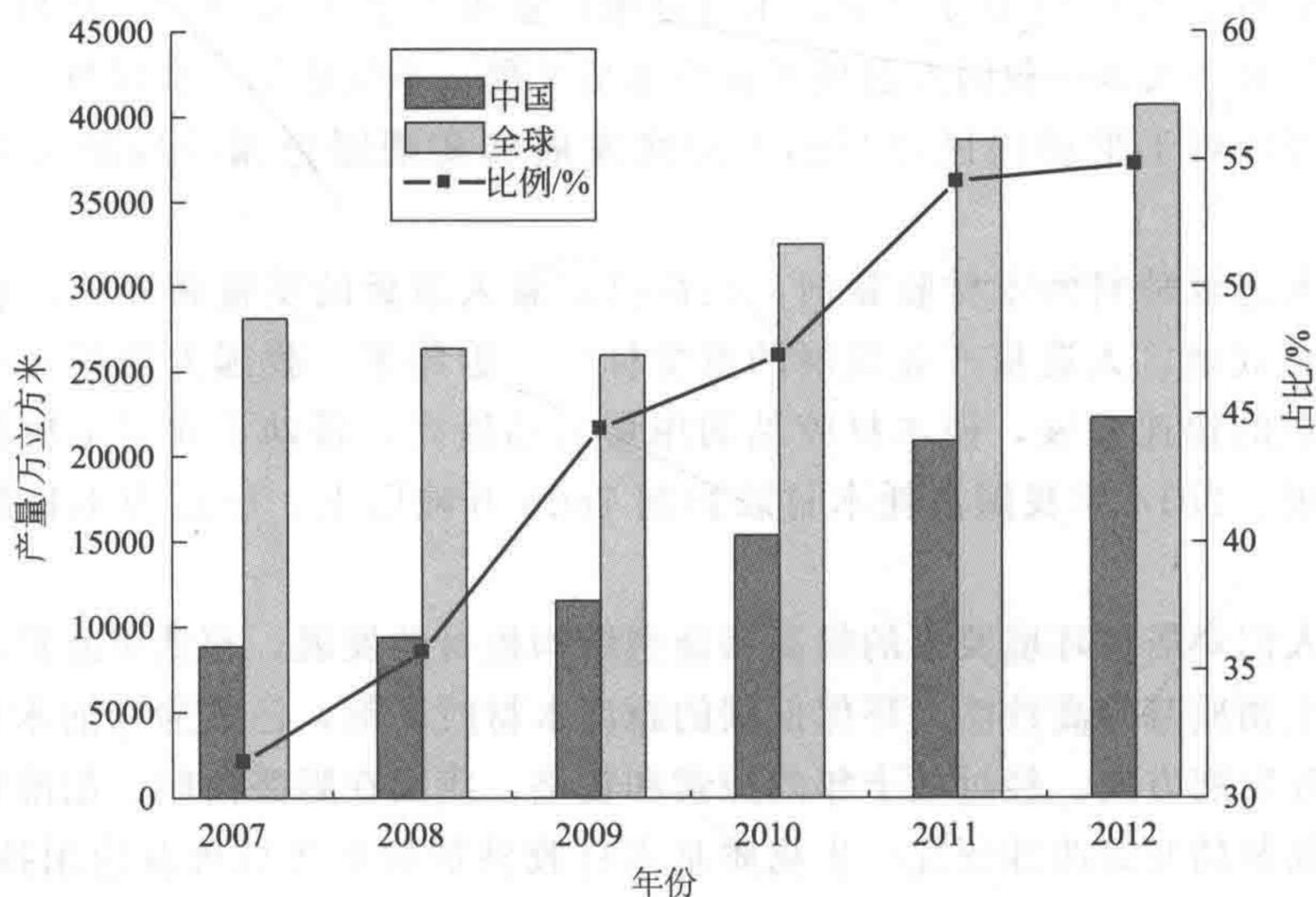


图 1-1 2007~2012 年我国人造板产量及占全球总量的比例

据国家林业局发布的中国林业年度发展报告数据显示,我国人造板年产量从2010年的15360.83万立方米增加到2014年的27371.79万立方米,年均增长15.64%。其中,胶合板14970.03万立方米,比2013年增长9.07%;纤维板6462.63万立方米,同比增长0.95%;刨花板2087.53万立方米,同比增长10.75%;其他人造板3851.60万立方米,同比增长8.57%。我国近年来人造板产量见表1-1(统计数据来源于国家林业局发布的《2010年中国林业发展报告》《2011年中国林业发展报告》《2012年中国林业发展报告》《2013年中国林业发展报告》《2014年中国林业发展报告》)。人造板生产的快速增长,推动了我国木材产品的进出口贸易。据国家林业局发布的中国林业年度发展报告数据显示,2014年我国木材产品市场总供给为53945.91万立方米,比2013年增长3.25%。木材产品进口中,胶合板、纤维板和刨花板的进口量分别为17.78万立方米、23.87万立方米和57.80万立方米,与2013年相比,胶合板和纤维板进口量分别增加了14.93%和5.53%,刨花板进口量减少了1.50%。木材产品出口中,胶合板、纤维板和刨花板的出口量分别为1163.31万立方米、320.55万立方米和37.27万立方米,分别比2013年增长13.35%、4.46%和37.38%。我国近年来人造板进出口量见表1-2(统计数据来源于国家林业局发布的《2010年中国林业发展报告》《2011年中国林业发展报告》《2012年中国林业发展报告》《2013年中国林业发展报告》《2014年中国林业发展报告》)。统计数据表明,我国木材产品市场稳步发展,出口增幅大于进口增幅,已成为名副其实的人造板生产和出口大国。

表 1-1 2010~2014 年我国人造板产量 单位:万立方米

| 类型 | 2010年 | 2011年 | 2012年 | 2013年 | 2014年 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 胶合板 | 7139.66 | 9869.63 | 10981.17 | 13725.19 | 14970.03 |
| 纤维板 | 4354.54 | 5562.12 | 5800.35 | 6402.10 | 6462.63 |
| 刨花板 | 1264.20 | 2559.39 | 2349.55 | 1884.95 | 2087.53 |
| 其他人造板 | 2602.43 | 2928.15 | 3204.71 | 3547.67 | 3851.60 |
| 总计 | 15360.83 | 20919.29 | 22335.79 | 25559.91 | 27371.79 |

表 1-2 2010~2014 年我国人造板进出口量 单位:万立方米

| 年份 | 总供给量 | 胶合板 | | 纤维板 | | 刨花板 | |
|------|----------|-------|---------|-------|--------|-------|-------|
| | | 进口量 | 出口量 | 进口量 | 出口量 | 进口量 | 出口量 |
| 2010 | 43189.92 | 21.37 | 754.69 | 40.01 | 256.95 | 53.94 | 16.55 |
| 2011 | 50003.99 | 18.84 | 957.25 | 30.62 | 329.10 | 54.70 | 8.68 |
| 2012 | 49491.59 | 17.88 | 1003.21 | 21.15 | 360.91 | 54.07 | 21.67 |
| 2013 | 52247.42 | 15.47 | 1026.34 | 22.62 | 306.87 | 58.68 | 27.13 |
| 2014 | 53945.91 | 17.78 | 1163.31 | 23.87 | 320.55 | 57.80 | 37.27 |

1.1.3 我国木材胶黏剂现状

随着人造板产量的增长和品种结构的变化,人造板用木材胶黏剂得到迅速发展,其用量已成为衡量一个国家或地区木材工业技术发展水平的重要标志。目前,

全球木材胶黏剂产量占胶黏剂总产量的 50%~60%，我国达到 75%左右。当前我国木材胶黏剂仍然以“三醛类”（脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂）胶黏剂为主。此外，其它类型胶黏剂，如蛋白胶黏剂、单宁胶黏剂、木质素胶黏剂、聚合物乳液胶黏剂等，以及无机物胶接材料，如水泥、石膏等，也得到广泛应用。

我国人造板、室内装饰及家具工业的快速发展，使木材胶黏剂用量大幅提高，带动我国木材胶黏剂行业迅速发展。据中国林产工业协会发布的木材工业用三醛胶年度产量数据显示，2014 年我国人造板产量达 27371.79 亿立方米，消耗木材胶黏剂 1644.74 万吨（固体含量 100%）。在全部木材工业用胶黏剂产量中，脲醛树脂（UF）1531.42 万吨，占全部木材工业用胶黏剂产量的 93.12%；酚醛树脂（PF）107.04 万吨，占全部木材工业用胶黏剂产量的 6.50%；三聚氰胺-甲醛树脂（MF）6.29 万吨，占全部木材工业用胶黏剂产量的 0.38%。脲醛树脂仍占有绝对优势。近年来我国木材工业用“三醛胶”的发展情况见表 1-3（数据来源于中国林产工业协会）。

表 1-3 2010~2014 年我国木材工业用“三醛胶”产量

| 年份 | 总产量/万吨 | 脲醛树脂 | | 酚醛树脂 | | 三聚氰胺-甲醛树脂 | |
|------|---------|---------|-------|--------|------|-----------|------|
| | | 产量/万吨 | 占比/% | 产量/万吨 | 占比/% | 产量/万吨 | 占比/% |
| 2010 | 858.10 | 780.00 | 90.90 | 49.30 | 5.74 | 28.80 | 3.36 |
| 2011 | 1163.00 | 1026.00 | 88.22 | 97.00 | 8.34 | 40.00 | 3.44 |
| 2012 | 1347.96 | 1237.41 | 94.08 | 104.27 | 5.48 | 6.28 | 0.44 |
| 2013 | 1543.96 | 1438.27 | 93.20 | 97.96 | 6.30 | 7.73 | 0.50 |
| 2014 | 1644.74 | 1531.42 | 93.12 | 107.04 | 6.50 | 6.29 | 0.38 |

1.1.4 人造板甲醛释放限量标准

近年来，为了有效控制人造板的甲醛释放限量，世界各国相继制定了一系列强制性标准和认证。欧盟标准 EN 13986《建筑用人造板性能、合格评定和标志》规定：E₁级木制品甲醛释放限量应≤8mg/100g，E₂级木制品甲醛释放限量定为 8~30mg/100g；欧盟只接受甲醛释放限量达到 E₁级标准的板材。日本《木质建材等级标准》中规定：F☆☆☆☆材料甲醛释放量<0.4mg/L，F☆☆☆材料甲醛释放量<0.7mg/L，F☆☆材料甲醛释放量<2.1mg/L，F☆材料甲醛释放量<4.2mg/L。日本《建筑基准法》规定：禁止 F☆级材料在室内使用，对 F☆☆级材料应严格限制使用量，F☆☆☆级材料适当限制使用，F☆☆☆☆级材料不限量。美国加州空气资源管理委员会（CARB）继 2009 年 1 月 1 日颁布实施了《降低复合木制品甲醛排放的有毒物质空气传播控制措施》，又联合美国家居用品联盟于 2013 年 1 月 1 日出台了最新的《复合木制品甲醛标准法案》。作为目前世界上最严格的复合木制品甲醛释放限量法规，法规规定：带单板芯的硬木胶合板甲醛释放量≤0.05mg/kg，带复合芯的硬木胶合板甲醛释放量≤0.05mg/kg，中密度纤维板甲醛释放量≤0.11mg/kg，薄身中密度纤维板甲醛释放量≤0.13mg/kg；刨花板甲醛释放量≤0.09mg/kg。我

国现行的人造板甲醛限量国家标准是参照欧盟的甲醛限量标准制定和划分的。2001年,国家质检总局发布了《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》(GB 18580—2001),标示了E₁、E₂两种甲醛释放量等级标志,规定E₁级的产品可直接用于室内,E₂级的产品必须经饰面处理后才能用于室内。2004年,E₀级首次正式出现在国家标准《胶合板》(GB/T 9846.1~9846.2—2004)中。目前,除浸渍胶膜纸饰面人造板产品外,胶合板、细木工板、刨切单板、装饰单板贴面人造板、体育馆用木质地板、单板层积材等六种产品的甲醛释放量均增加了E₀级。至此,我国国标中甲醛释放限量有E₀、E₁、E₂三个限量级别,即E₀≤0.5mg/L(3mg/100g)、E₁≤1.5mg/L(9mg/100g)、E₂≤5.0mg/L(30mg/100g)。由此可以看出,人造板的甲醛释放问题已引起世界各国的高度重视。

1.1.5 我国人造板用胶黏剂的研究动态及发展方向

传统的“三醛类”胶黏剂存在着产品结构和性能单一、甲醛释放量高、产品档次低等突出问题,这已成为制约我国人造板产业升级的技术瓶颈。随着人们对居住环境要求的提高和新型结构板材的发展,超低甲醛释放、非甲醛系列、生物质基等高性能、环保低碳的新型木材胶黏剂,已成为当前木材胶黏剂产业的重要发展方向。经过数十年的探索和攻坚,我国在脲醛树脂、酚醛树脂等传统木材胶黏剂的升级改性研究、生物质基木材胶黏剂的制备机理及应用技术研究、木材用乳液胶黏剂等方面已取得长足进展,具体包括:高耐水性脲醛树脂胶黏剂、快速固化酚醛树脂胶黏剂、木质素基木材胶黏剂、双组分豆粕基木材胶黏剂、苜蓿基/氰乙基化木材胶黏剂、单宁基木材胶黏剂、热固性液化木基酚醛树脂胶黏剂、木材用乳液胶黏剂等新型木材胶黏剂。上述研究成果将为我国人造板用木材胶黏剂未来一个时期内的发展提供理论和技术依据,推动我国人造板产业升级,提升国际竞争力。

1.2 脲醛及改性树脂胶黏剂

1.2.1 脲醛树脂胶黏剂制备的主要原理

脲醛树脂(UF)由于具有原料廉价易得、制造工艺简单、无色透明、对木质纤维素有优良的黏附力、不污染木材等优点,占人造板工业中所用合成树脂胶总量70%以上,是目前胶黏剂中产量和用量最大的品种。

经典理论^[1]认为,脲醛树脂的合成分为两个阶段。第一阶段为加成反应,即在中性或弱碱性介质(pH值为7~8)中尿素和甲醛进行羟甲基化反应。在这一阶段,根据尿素与甲醛的摩尔比不同,可以生成一羟甲基脲、二羟甲基脲、三羟甲基脲。因尿素具有四个官能度,从理论上讲,加成反应可生成四羟甲基脲。但迄今为止,在实验室还未分离出四羟甲基脲。第二阶段为缩聚阶段,即在酸性介质(pH