 印刷工业出版社

快速固化酚醛树脂 木材胶黏剂

张伟

主编



文化发展出版社
Cultural Development Press

快速固化酚醛树脂 木材胶黏剂

张伟

主编

KUAI SU GU HUA FEN QU AN SHU ZHI
MU CAI JIAO NIAN JI



文化发展出版社
Cultural Development Press

图书在版编目 (CIP) 数据

快速固化酚醛树脂木材胶黏剂/张伟主编. —北京:文化发展出版社,2018.10

ISBN 978-7-5142-2093-3

I. ①快… II. ①张… III. ①木材接合—酚醛树脂胶黏剂 IV. ①TQ433.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第203629号

快速固化酚醛树脂木材胶黏剂

主 编: 张 伟

责任编辑: 张 琪

责任校对: 岳智勇

责任印制: 邓辉明

责任设计: 侯 铮

出版发行: 文化发展出版社(北京市翠微路2号 邮编: 100036)

网 址: www.wenhuafazhan.com www.printhome.com www.keyin.cn

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京建宏印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

字 数: 101千字

印 张: 7.5

印 次: 2018年11月第1版 2018年11月第1次印刷

定 价: 68.00元

I S B N : 978-7-5142-2093-3

◆ 如发现任何质量问题请与我社发行部联系。发行部电话: 010-88275710

前言

PREFACE

我国是一个森林资源紧缺的国家，但是木材的需求量很大。虽然近代以来一直有植树造林的运动，但进入 20 世纪 90 年代后，天然优质大径级木材越来越少，尤其是全面实施天然林保护工程后，木材变得更为紧缺。在这种情况下，我国大力发展人造板工业。通过使用以低劣质木材、小径级材和人工速生林材等木材资源的原料，以人造板替代大径级木材资源的措施来解决木材供需矛盾。人们利用胶接技术，将不同种类和规格的木质纤维原料进行胶接和加工，生产出了符合要求的方材、板材等。这一技术有效地提高了木材的综合利用率，使人工速生林材、低劣质木材、小径级材及木材加工剩余物等成为了木材加工工业的主要原料，既拓宽了木材的利用空间，又节约了资源，达到了保护天然林的目的。

人造板制造是一个先分后合的工艺过程，首先将木材分离成各种单元再复合而成，可以有效改善木材性能、大幅提高木材利用效率。“胶合”工序依赖于木材胶黏剂的使用，作为人造板中不可或缺的组成部分，木材胶黏剂是人造板工业的关键技术，是行业技术进步和产品更新换代的突破口。近年来我国始终保持世界人造板生产和消耗第一大国，每年消耗木材胶黏剂 1500 万

吨以上。所使用的胶黏剂以传统的“三醛”胶黏剂即脲醛树脂(UF)、酚醛树脂(PF)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)为主。其中酚醛树脂耐水性能优异,主要用于室外,但酚醛树脂胶黏剂存在如固化温度高、固化速度慢等缺点,导致酚醛树脂生产人造板的生产效率低、能源和设备消耗大、生产成本低,严重制约了酚醛树脂胶黏剂在人造板工业中的广泛应用。本研究通过高邻位酚醛树脂快速固化木材胶黏剂的研制,来提高酚醛树脂固化速度,推动酚醛树脂在人造板生产中的更广泛应用,拓展高性能人造板产品的使用范围,促进高端人造板的消费,为人造板产品供给侧改革提供技术支撑。

本书综述了酚醛树脂的发展概况及其在木材工业中的应用,梳理了当前快速固化酚醛树脂改性工艺的研究进展,介绍了金属离子对树脂结构改性机理研究。

探讨加入不同的碱性催化剂,利用金属二价阳离子的架桥作用,使苯酚与甲醛形成螯合型络合物,通过定位效应提高邻位羟甲基生成比例,使酚醛树脂的对位活性点较多地留下,从而提高固化效率。与常用酚醛树脂相比,高邻位酚醛树脂活性对位点比例较高,缩聚反应活性较高,固化温度有所降低,固化时间有所缩短,可提高木材加工企业的生产效率,降低能耗,提高木质产品价值和竞争力。通过实验结果分析可知,加入金属离子尤其是二价金属离子的催化剂,生产合成出高邻位的酚醛树脂胶黏剂,对酚醛树脂的固化条件有一定改善,固化温度降低,固化速率提高,黏性、胶合强度提高。

采用 Na_2CO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 LiOH 等催化剂提高酚醛树脂固化速度,通过性能测试、分析,推测加速固化机理;制备胶合板用胶

黏剂，并对其性能进行表征。得出主要研究结论如下：金属化合物可以有效加快酚醛树脂固化速度，催化效果排序为： $\text{Na}_2\text{CO}_3 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{LiOH}$ 。13C-NMR 分析发现 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 和 Na_2CO_3 可以显著提高苯酚邻位的反应比例和邻位羟甲基的缩合反应速率，使对位留存比例提高； $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 催化酚醛树脂具有较快的动态接触角变化速率，说明其含有更多的羟甲基； $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 催化酚醛树脂的 DTG 曲线出现了 4 个热解峰且具有更高的残余质量，表明 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 对酚醛树脂的催化机理与其他催化剂不同。

通过对制备工艺的改进，发现减少每次反应用量而增加原料的反应次数有利于酚醛树脂快速固化。对比研究两种钡离子盐（氢氧化钡、氯化钡）作为催化剂对合成酚醛树脂性能的影响，发现当氢氧化钡作为催化剂时，生产的酚醛树脂性能较好。以催化剂氢氧化钡的用量、反应的温度和热压时间为因素进行优化实验，探讨了以上因素对于合成快速固化酚醛树脂性能的影响。

采用碳酸氢钠 (NaHCO_3)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸丙烯酯 (PC) 按一定比例与酚醛树脂 (PF) 复合，开发了在较低温条件下能使酚醛树脂实现快速固化的固化剂，并研究了低温快速固化剂对酚醛树脂性能的影响。本书考察了不同固化剂对酚醛树脂固化速度和对胶合板胶合强度的影响，遴选出最优的酚醛树脂低温快速固化剂。并通过红外光谱 (FTIR) 和热失重分析 (TGA) 解析了不同固化剂对酚醛树脂分子结构和热稳定性的影响。结果表明，当碳酸丙烯酯添加比例为 2% 时，酚醛树脂可在 120°C 的固化温度下，达到较短固化时间（凝胶时间 196s）和较高胶合强度（1.8MPa）。

开发高邻位酚醛树脂、实现酚醛树脂的快速固化是扩大我国结构用人造板生产规模，促进人造板产业结构调整的重要战略方向。高邻位快速固化酚醛树脂木材胶黏剂的开发，能够显著降低酚醛树脂制造人造板的热压温度、缩短热压时间，降低人造板生产能耗，提高人造板生产效率，对推动高性能高附加值结构用人造板及相关产业发展、促进人造板产业结构调整与技术升级具有重要意义。

目录

CONTENTS

第1章 / 绪论 / 001

- 1.1 酚醛树脂概况 / 001
 - 1.1.1 酚醛树脂的发展历程 / 002
 - 1.1.2 酚醛树脂的特点 / 003
 - 1.1.3 酚醛树脂的应用 / 003
 - 1.1.4 酚醛树脂合成原理 / 003
- 1.2 木材胶黏剂用酚醛树脂的制备工艺 / 008
- 1.3 酚醛树脂胶黏剂存在的问题及改性方式 / 009
- 1.4 高邻位酚醛树脂研究概况 / 010
 - 1.4.1 生产高邻位酚醛树脂 / 011
 - 1.4.2 二价金属离子 / 013
 - 1.4.3 快速固化酚醛树脂改性工艺研究 / 014
 - 1.4.4 金属离子对快速固化酚醛树脂合成中树脂结构改性机理研究 / 017

1.5 酚醛树脂快速固化剂研究概况 / 018

第2章 / 金属催化高邻位酚醛树脂制备与性能优化 / 022

2.1 实验方法 / 022

2.1.1 酚醛树脂胶的制备 / 022

2.1.2 酚醛树脂胶合板的制作 / 023

2.1.3 试验试件的制作 / 023

2.2 胶合板性能与分析 / 024

2.2.1 胶合强度的测试 / 024

2.2.2 甲醛释放量的测定 / 026

2.3 酚醛树脂性能与分析 / 028

2.3.1 凝胶时间的测定 / 028

2.3.2 黏度的测定 / 030

2.3.3 表面接触角分析 / 031

2.3.4 红外光谱分析 / 034

2.3.5 热重(TG)分析 / 037

2.4 本章小结 / 040

第3章 / 金属催化合成高邻位酚醛树脂及其机理研究 / 042

3.1 前言 / 042

3.2 实验方法 / 043

3.2.1 酚醛树脂制备 / 043

3.2.2 胶合板的制备 / 044

- 3.2.3 树脂固含量测定 / 044
- 3.2.4 树脂固化时间测定 / 044
- 3.2.5 胶合板强度测定 / 045
- 3.2.6 胶合板甲醛释放量测定 / 045
- 3.2.7 傅里叶变换红外(FTIR)光谱测试 / 045
- 3.2.8 接触角测试 / 046
- 3.2.9 定量液体核磁(^{13}C -NMR)测试分析 / 046
- 3.2.10 热重(TG)分析测试 / 046
- 3.3 高邻位酚醛树脂分子结构与性能分析 / 047
 - 3.3.1 催化酚醛树脂性能分析 / 047
 - 3.3.2 胶合板性能分析 / 048
 - 3.3.3 催化酚醛树脂的动态接触角分析 / 050
 - 3.3.4 催化酚醛树脂红外光谱(FTIR)分析 / 051
 - 3.3.5 催化酚醛树脂定量碳谱核磁(^{13}C -NMR)分析 / 053
 - 3.3.6 催化酚醛树脂热重(TG)分析 / 058
- 3.4 本章小结 / 061

第 4 章 / 金属钡离子酚醛树脂合成工艺优化及性能 / 063

- 4.1 实验方法 / 063
 - 4.1.1 酚醛胶黏剂的制备 / 063
 - 4.1.2 实验试样的制作 / 064
- 4.2 胶合板胶合强度的测定 / 065
- 4.3 酚醛树脂分子结构与性能分析 / 069
 - 4.3.1 黏度的测定 / 069

- 4.3.2 红外光谱分析 / 070
- 4.3.3 热重(TG)分析 / 073
- 4.3.4 差示扫描量热法(DSC)分析 / 074

4.4 本章小结 / 076

第5章 / 酚醛树脂快速固化剂 / 077

5.1 前言 / 077

5.2 实验方法 / 077

- 5.2.1 酚醛树脂的制备 / 077
- 5.2.2 固化剂的添加以及酚醛树脂样品制备 / 078
- 5.2.3 凝胶时间测定 / 078
- 5.2.4 胶合板的制备以及性能测定 / 078
- 5.2.5 甲醛释放量的测定 / 079
- 5.2.6 酚醛树脂FTIR测定 / 079
- 5.2.7 酚醛树脂TGA测定 / 079

5.3 快速固化剂对酚醛树脂分子结构及性能的影响 / 080

- 5.3.1 固化剂种类对酚醛树脂低温固化速度的影响 / 080
- 5.3.2 固化剂种类对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响 / 081
- 5.3.3 固化剂种类对酚醛树脂分子结构的影响 / 084
- 5.3.4 固化剂种类对酚醛树脂热稳定性的影响 / 088

5.4 本章小结 / 090

第 6 章 / 金属离子同固化剂对酚醛树脂协调催化 / 091

6.1 前言 / 091

6.2 协同催化酚醛树脂 ^{13}C -NMR 表征 / 091

6.3 高邻位酚醛树脂及其协同催化酚醛树脂合成、固化机理 / 095

6.4 高邻位酚醛树脂制备胶合板性能 / 097

6.5 高邻位酚醛树脂制备七层胶合板的示范生产 / 099

6.6 本章小结 / 100

参考文献 / 102

第1章 绪 论

1.1 酚醛树脂概况

我国是一个森林资源紧缺的国家，但是木材的需求量很大。虽然近代以来一直有植树造林的运动，但进入 20 世纪 90 年代后，天然优质大径级木材越来越少，尤其是全面实施天然林保护工程后，木材变得更为紧缺。在这种情况下，我国大力发展人造板工业。通过使用以低劣质木材、小径级材和人工速生林材等木材资源的原料，以人造板替代大径级木材资源的措施来解决木材供需矛盾。人们利用胶接技术，将不同种类和规格的木质纤维原料进行胶接和加工，生产出了符合要求的方材、板材等。这一技术有效地提高了木材的综合利用率，使人工速生林材、低劣质木材、小径级材及木材加工剩余物等成为了木材加工工业的主要原料，既拓宽了木材的利用空间，又节约了资源，达到了保护天然林的目的。

胶黏剂作为人造板生产的重要原料，极大影响着人造板的耐水、强度等各项性能指标和产品的成本。在众多胶黏剂中，酚醛树脂 (PF) 作为三大合成热固性树脂之一，经历了 100 多年的历史，广泛应用于工业生产中。酚醛树脂具有良好的耐热、耐磨性能、黏结强度高及化学稳定性好等优点，但由于其颜色深、毒性较大、固化后的胶层硬脆和成本较脲醛树脂胶黏剂

高等缺点，特别是固化速度慢、固化温度高的特点大大限制了酚醛树脂胶黏剂的广泛应用。

通过界面的黏附和物质的内聚等作用，使两种或两种以上相同或不同的材料强力持久地连接在一起的天然的或合成的物质统称为胶黏剂，又叫作黏合剂。在几千年前，人们就开始把动物的皮、骨头等混合在一起，熬制成皮胶、骨胶，用于胶接木材，制造劳动工具。

在木材工业中，常用的胶黏剂主要有酚醛树脂胶黏剂、脲醛树脂胶黏剂和三聚氰胺甲醛胶黏剂。酚醛树脂是最早出现的合成胶黏剂，它的优点是耐热性好，抗蠕变，耐水性好，耐老化；缺点是脆性大，固化温度高，固化时间长，胶层颜色深等。酚醛树脂胶黏剂研究正在向着低游离酚、低游离甲醛、低碱含量、快速固化以及低成本等方向发展。

1.1.1 酚醛树脂的发展历程

酚醛树脂的首次制得发生在 1872 年，德国化学家拜耳发现酚与醛在酸的存在下可缩合成结晶的产物及无定形的棕红色的不可处理的树脂状产物，后 Kleeberg、Smith、Blumer 和 Lugt 等化学家继续对苯酚—甲醛缩合反应进行深入研究。直到 1909 年，化学家 Baekeland 发表了两项有关酚醛树脂胶黏剂工业合成的专利，酚醛树脂的工业化生产就在此基础上逐步发展起来。19 世纪 30 年代初，酚醛树脂胶黏剂开始广泛应用于生产耐沸水、耐候的胶合板，为木材工业的发展增添新的力量。

1.1.2 酚醛树脂的特点

酚醛树脂具有高分子化合物的一些基本特点，即相对分子质量较大，且呈现多分散性；当树脂处于线型、支链型结构状态，具有可溶可熔、可流动的性能；分子结构有多样性，在不同条件下可分别制成线型、支链型、交联型酚醛树脂。相对于其他树脂，酚醛树脂具有一些主要特性：原料价格便宜；耐热、耐燃，可自灭；化学稳定性好；制品尺寸稳定；树脂即可混入无机填料或有机填料制成模塑料。但酚醛树脂也具有脆性比较大、收缩率高、不耐碱、电性能差等缺点。

1.1.3 酚醛树脂的应用

酚醛树脂主要用于清漆、胶黏剂、涂料、模塑料、层压塑料、泡沫塑料、防腐蚀用胶泥等结构材料；同时在许多领域都有广泛应用，如在运输业中，酚醛树脂可以应用到飞机座椅、隔热板、轿车的隔热罩等。在建筑业中，可以用在内外装饰板、门窗框、通道等。在军事中，可以应用于火箭、坦克上。在电子电工行业里，可以用在无线电、计算机上。总之，随着应用领域的不断开拓，酚醛树脂将获得更多更快的发展。

1.1.4 酚醛树脂合成原理

在酚醛树脂的合成中，根据原料的化学结构、酚和醛的用量（摩尔比）

以及介质的 pH 值的不同，所生成的树脂有两种类型，即热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂。热固性酚醛树脂又分为液状、粉末状和胶膜状。

1.1.4.1 热固性酚醛树脂的合成

热固性酚醛树脂是以碱作为催化剂，苯酚与甲醛的摩尔比小于 1，通过缩聚反应制备的酚醛树脂。在树脂合成中，采用苯酚与甲醛缩聚制备的酚醛树脂应用最为广泛。由于碱性条件下（常用的催化剂有氢氧化钠、氨水、氢氧化钙、氢氧化镁等）合成的酚醛树脂具有良好的水溶性和贮存稳定性，所以木材加工行业使用的酚醛树脂一般是在碱性条件下合成。热固性酚醛树脂的缩聚反应过程可分为两步，即甲醛与苯酚的加成反应和羟甲基化合物的缩聚反应。

化学反应中，首先苯酚在酸碱值 9 ~ 12 的条件下与甲醛发生加成反应而生成羟甲基酚，在酚羟基的影响下，酚环上的邻位和对位活化，这些活化位置当受到甲醛的进攻时生成邻位或对位的羟甲基酚，即形成一元酚醇和多元酚醇的混合物（羟甲基酚可进一步发生加成反应），这些羟甲基苯酚在室温下是比较稳定的。

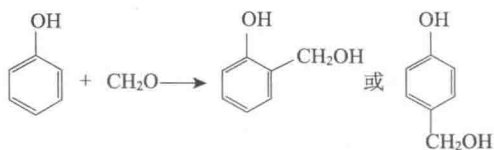


图 1-1 苯酚与甲醛的加成反应

羟甲基酚还可以继续与甲醛发生加成反应而生成二羟甲基酚及三羟甲基酚。

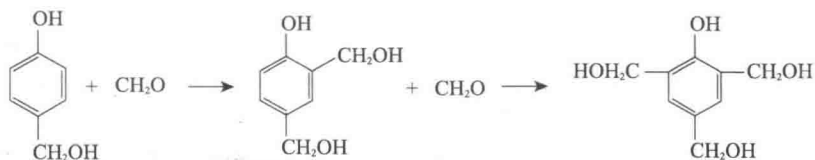


图 1-2 羟甲基酚与甲醛的加成反应

加成反应产物是一羟甲基酚和多羟甲基酚的混合物，其中对羟甲基酚含量比邻羟甲基酚含量多。这些羟甲基酚之间可进一步发生缩聚反应。

后在通常加成条件下，如较高 pH 值（约 9）、低于 60℃，缩聚反应很少发生，加成反应大约是缩聚反应的 5 倍，且甲醛与羟甲基苯酚的反应要比甲醛与酚反应容易，此现象将持续到 50% 甲醛被反应掉。在温度高于 60℃ 时，缩聚反应通常发生在单羟甲基苯酚、双羟甲基苯酚、三羟甲基苯酚、游离酚和甲醛之间，反应比较复杂，在加成反应发生的同时也发生缩聚反应。由上述反应形成的一元酚醇、多元酚醇或二聚体等在反应过程中不断进行缩聚反应，使树脂分子量不断增大，若反应不加以控制，树脂就会形成凝胶。

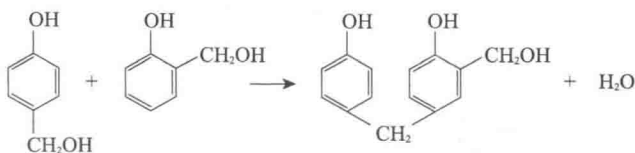


图 1-3 A 类型反应